Über die Korrosion von Metallen in chloridhaltigen Salzschmelzen

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

Vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität BASEL

von

Arnulf Wieber
aus
Lörrach - Deutschland

1969

Über die Korrosion von Metallen in chloridhaltigen Salzschmelzen

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors
der Philosophie

Vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität BASEL

von

Arnulf Wieber
aus
Lörrach - Deutschland

Teningen/Baden 1970 Heinrich Blum - Offsetdruck

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren

PD. Dr. H. Seiler

und

Prof. Dr. S. Fallab.

Basel, den 11. Nov. 1969

Der Dekan:

Prof. H. Mieth

UNIV. LEIDEN BIBL.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung 1

II. Theoretischer Teil 4

A. Allgemeines über anorg. Hochtemperatur-flüssigkeiten 4

B. Vorversuche 13

1. $AlCl_3$- Schmelzen 13

2. Rhodanidschmelzen 14

3. KOH - NaOH - Schmelzen 15

C. Probleme bei der Handhabung von geschmolzenem $ZnCl_2$ 16

D. Verfolgung der HCl - Entwicklung beim Aufschmelzen von $ZnCl_2$ 17

1. Ergebnisse

a. Darstellung als $f(t) = \frac{\Sigma \text{mMol HCl}}{\text{Mol } ZnCl_2}$ 19

b. Darstellung als $f(t) = \frac{\Sigma \text{mMol HCl}}{\Sigma t}$ 24

2. Versuche zur chemischen Entwässerung der Schmelze 27

E. Korrosionsverhalten der Schmelze $ZnCl_2$- KCl - NaCl

1. Theorie zur Korrosion 31

a. Korrosion durch Sauerstoff 31

b. Korrosion durch nichtoxydierende Säuren 33

2. Theorie der Korrosionsinhibition 35
3. Auswahl des Passivierungsmittels 38
4. Messung der Korrosion 40
a. Auswahl der Stahlsorten 40
b. Berechnung des Abtrags 41
c. Ergebnisse 42
5. Zum Korrosionsmechanismus 52
6. Metallographische Untersuchungen 57
F. Thermische Untersuchungen der $ZnCl_2$- Schmelzen 61
1. Darstellung und Auswertung der Abkühlungskurven 61
2. Bestimmung der Schmelzpunkte 67
G. Bestimmung der Viskosität 70
H. Bestimmung der Dichte 73
I. Bestimmung der spez. Wärme
K. Untersuchung chemischer Veränderungen in der Schmelze 75

III. Experimenteller Teil 78
A. Allgemeine Angaben 78
B. Bestimmung der HCl - Entwicklung 79
C. Durchführung der Korrosionsmessungen 81
D. Bestimmung des Erstarrungspunktes 82
E. Eichung des Thermoelementes 84
F. Differential - Thermoanalysen 85
G. Dünnschichtchromatographie 86
H. IR - Spektrometrie 88

I. Messung der Viskosität 88

K. Messung der Dichte 89

L. Messung der spez. Wärme

M. Analysenmethoden 90

IV. Zusammenfassung 93

V. Literaturverzeichnis 95

VI. Curriculum Vitae 98

Einleitung.

Bei vielen chemisch - technischen Prozessen muss Wärmeenergie zu- oder abgeführt werden. Liegt der Temperaturbereich relativ niedrig, so stellen sich für den Wärmetransport keine grösseren Probleme. Neuerdings werden aber immer häufiger Temperaturen angewendet, die höher als 400° sind. Beispiele für solche Hochtemperaturprozesse sind Gasphasenreaktionen in der Kunststoffindustrie, Kühlung von Kondensationsreaktionen, Eindampfen bei hohen Temperaturen (z. B. NaOH, KOH), Wärmebehandlung von Metallen, oder aber auch Kühlung von Hochtemperatur - Kernreaktoren. Die Wärmeübertragung kann in solchen Systemen durch Wärmestrahlung oder Umwälzung von Gasen und Flüssigkeiten erfolgen. Während bei der Beheizung oder Kühlung durch Wärmestrahlung, bedingt durch die Schwierigkeiten bei der Regelung, immer lokale Ueberhitzungen an den Wandflächen auftreten, müssen bei der Verwendung von Gasen als mobile Wärmeträger grosse Mengen umgewälzt werden, da der Wärmeübergang und Wärmeinhalt von Gasen klein ist. Demgegenüber haben Flüssigkeiten Vorteile; ihre Wärmekapazität ist wesentlich höher als die von Gasen, durch intensiven Kontakt mit der Wand und dem daraus resultierenden guten Wärmeübergang werden lokale Ueberhitzungen vermieden, und ausserdem sind sie leicht zu regeln.
Je höher die Temperatur liegt, die für die wirtschaftlich günstige Durchführung eines solchen Prozesses erwünscht ist, desto schwieriger wird es, ein geeignetes Arbeitsme-

dium zu finden. In der folgenden Tabelle sind einige der gebräuchlichsten Wärmeträger zusammen mit ihren Temperaturgrenzen und den dabei auftretenden Drücken zusammengefasst [1] .

Flüssigkeit	Temperaturgrenzen	Druck kg/cm^2
Wasser o. Dampf	0 - 240°	0 - 32
Oel	-10 - 290°	0
Dowtherm A	10 - 370°	0 - 10
Quecksilber	-39 - 540°	0 - 13
Rauchgase	900°	

Tabelle 1

Da angestrebt wird, möglichst drucklos zu arbeiten, werden die Temperaturgrenzen bei Wasserdampf und Quecksilber durch den Druck festgelegt. Bei Oel, Dowtherm und allen weiteren organischen Wärmeträgerflüssigkeiten ist die obere Temperaturgrenze hauptsächlich durch die thermische Beständigkeit bestimmt.

Die Forderung, in Apparaten eine Flüssigkeit einzusetzen, mit der bei niederem Druck eine hohe Temperatur erzielt wird, kann durch keine der in Tabelle 1 aufgeführten Flüssigkeiten erfüllt werden. Darum wurde schon in den dreissiger Jahren nach einer Möglichkeit gesucht, die Temperaturlücke zwischen organischen Flüssigkeiten und Rauchgasen zu schliessen, bzw. letztere zu ersetzen. Hier boten sich Schmelzen von anorganischen Salzen und

und Metallen an.

Im Jahre 1933 wurde von T. Kayser [2,3] zu diesem Zweck ein Gemisch aus 60% $AlCl_3$, 30% NaCl und 10% $FeCl_3$ vorgeschlagen und veröffentlicht, welches bereits 1931 von Nocon & Sander [4] für ein Wärmespeicherverfahren patentiert worden war. 1933 wurde von der Gesellschaft für Drucktransformatoren ein aus 75% $ZnCl_2$, 15% KCl und 10% NaCl bestehendes Salzgemisch patentiert [5] . 1940 veröffentlichte W. E. Kirst et al. [1] eine Untersuchung über ein aus 53% KNO_3, 7% $NaNO_3$ und 40% $NaNO_2$ bestehendes Gemisch. In neuerer Zeit häufen sich die Publikationen, die sich im Rahmen der Reaktorforschung mit Untersuchungen von Salzschmelzen als Hochtemperaturkühlmittel sowie als Lösungs- und Extraktionsmittel befassen. In Tabelle 2 sind die wichtigsten dieser Salzschmelzen zusammen mit ihrem Anwendungsbereich zusammengefasst [6,7] .

Zusammensetzung	Name	Smp.	Sdp.	Anwendungsber.
$NaNO_2$-$NaNO_3$-KNO_3 40 - 7 - 53	HTS; HITEC Hygrotherm	142°	1000	500°
$AlCl_3$-NaCl -$FeCl_3$ 60 - 30 - 10	NS - Salz	120	-	820°
LiF - NaF - KF 46,5-11,5 - 42	Flinak	454	1000	850°
NaOH - KOH 47 - 53	----	185°	--	650°
$AlCl_3$ - $AlBr_3$ 25 - 75	----	66-67	195	500°*
$ZnCl_2$-NaCl-KCl	----	180	--	700°

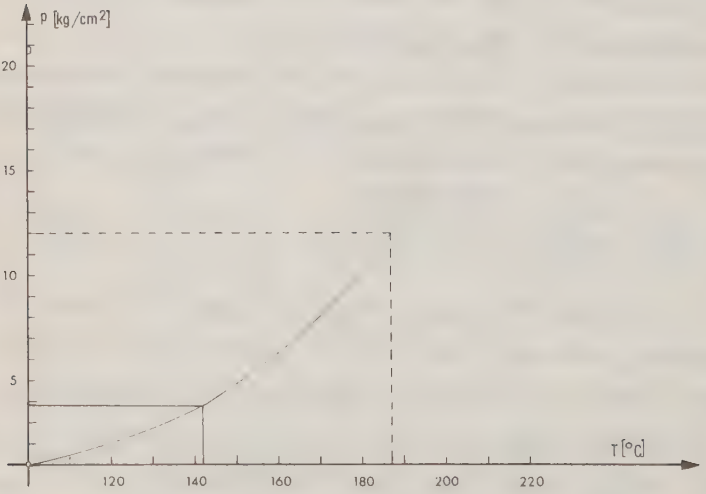
Tabelle 2

Theoretischer Teil.

Forderungen, die an eine anorganische Hochtemperaturflüssigkeit gestellt werden.

Um ein anorganisches Salz oder Salzgemisch zweckentsprechend als Wärmeträgerflüssigkeit verwenden zu können, müssen folgende Eigenschaften gegeben sein:

1. Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt des Salzes sollte so tief liegen, dass das Aufschmelzen mit Hilfe von Wasserdampf niedrigen Drucks möglich ist. Figur 1 gibt die Abhängigkeit des Wasserdampfdrucks von der Temperatur wieder.



Figur 1

Der gestrichelt gezeichnete Bereich gibt die Grenze für wirtschaftliches Aufschmelzen, also bei einem Dampfdruck von maximal 12 kg/cm^2, der durchgezogene Bereich gibt die Schmelztemperatur und den für das Aufschmelzen notwendigen Dampfdruck von HITEC, dem meist gebrauchten Wärmeträgersalz wieder.

Stellt - wie aus Figur 1 ersichtlich ist - 187° die oberste Grenze für einen Wärmeträger dar, welcher mit Dampf von 12 atü gerade noch aufgeschmolzen werden kann, so ist die Auswahl der verfügbaren Salze bereits stark eingeschränkt. Die Suche wird sich in erster Linie auf eutektische Gemische beschränken müssen.

2. Siedepunkt und thermische Stabilität: Der Siedepunkt eines Gemischs wird im allgemeinen auch gleichzeitig die obere Anwendungstemperatur eines Salzgemischs als Wärmeträger bestimmen. Eine Ausnahme bildet hierbei das Gemisch $AlCl_3$ - $AlBr_3$, das im gasförmigen Zustand angewendet wird [6] . Bei den meisten Schmelzen ist letzten Endes aber nicht der Siedepunkt, sondern die thermische Stabilität der verwendeten Salze ausschlaggebend für den Anwendungsbereich. So hat das Nitrit - Nitrat - Gemisch HITEC einen geschätzten Siedepunkt von etwa 1000°, die obere Anwendungsgrenze wird aber durch die Oxydation des Nitrits unter Einwirkung des Luftsauerstoffs nach der Gleichung

$$2\ NaNO_2 + O_2 \longrightarrow 2\ NaNO_3 \qquad \text{I}$$

bestimmt. Diese Oxydation wird oberhalb 480° sehr stark bemerkbar. Ausserdem findet auch eine thermische Zersetzung statt, die oberhalb 550° explosionsartig verläuft.

$$5\ NaNO_2 \longrightarrow 3\ NaNO_3 + Na_2O + N_2 \qquad II$$

Die durch diese Reaktionen bedingte Abnahme an $NaNO_2$ aus der Schmelze bewirkt eine kontinuierliche Zunahme des Schmelzpunktes, da die eutektische Zusammensetzung des Gemischs verändert wird.

3. Korrosivität. Eine der wichtigsten Forderungen, die an ein Wärmeträgersalz gestellt werden, ist ein günstiges Korrosionsverhalten der geschmolzenen Salze gegenüber dem Konstruktionsmaterial. Korrosion durch Salzschmelzen kann dabei auf verschiedene Art erfolgen.
Einmal kann chemische Korrosion - so wird im allgemeinen die Reaktion von Werkstoffen mit Gasen bezeichnet - eintreten. Beispiele für solche Reaktionen sind die Oxydation von Eisen durch das bei der thermischen Zersetzung von $NaNO_2$ freiwerdende N_2O; Verzunderungsreaktionen durch Sauerstoff oder Korrosion durch andere gasförmige Zersetzungsprodukte wie H_2S, Halogene, Halogenwasserstoffe und Ammoniak. Die Angriffsgeschwindigkeit dieser Gase kann die des Sauerstoffs bei gleichen Temperaturen beträchtlich übertreffen.
Neben der chemischen Korrosion kann elektrochemische Korrosion eintreten, welche auf die Einwirkung von

Elektrolyten auf Metalle zurückzuführen ist, und die ihre Ursache in den Potentialdifferenzen zwischen anodischen und kathodischen Stellen der Metalloberfläche hat. Der Unterschied zwischen chemischer und elektrochemischer Korrosion besteht darin, dass bei der chemischen Korrosion der Ort der Ionisierung des Metalls mit dem der Elektronenaufnahme zusammenfällt, während bei der elektrochemischen Korrosion diese beiden voneinander abhängigen Teilreaktionen räumlich getrennt ablaufen. Entsteht während des Korrosionsangriffs eine zusammenhängende Schicht des Reaktionsproduktes auf der Oberfläche des Metalls, so wird der weitere Angriff verhindert oder zumindest verlangsamt. Durch diese Passivierung kann aber der Korrosionsangriff auch intensiviert werden, indem Korrosionserscheinungen wie Lochfrass oder interkristalline Korrosion entstehen. Lochfrass wird dabei dadurch hervorgerufen, dass die passivierende Deckschicht entweder nicht zusammenhängend ist oder durch das korrodierende Medium örtlich durchbrochen werden kann; es tritt dann ein grosser Potentialunterschied zwischen der kathodischen Deckschicht und dem anodischen Metall auf, wodurch die auf die Fläche bezogene Korrosion stark wirksam wird.
Bei der interkristallinen Korrosion werden die Korngrenzenbereiche des Metallgefüges angegriffen, wodurch dieses seinen Zusammenhalt verliert. Besonders typisch ist diese Art der Korrosion für die Einwirkung stark

konzentrierter Laugen auf Eisen, wobei Oxide zwischen die Korngrenzen eindringen und das Gefüge zerstören, oder beim Angriff von H_2S auf Nickel, dessen Gefüge durch das Eindringen von Sulfiden zerstört wird, wobei die Reaktionsprodukte niederschmelzende Gemische mit dem Grundmaterial ausbilden.

In manchen Schmelzen (besonders LiOH, NaOH, KOH) treten zusätzliche Transportreaktionen auf, indem an heissen Stellen des Systems Metall gelöst und an kalten Stellen wieder abgelagert wird.

Bei der Auswahl eines Salzes oder Salzgemischs muss also darauf geachtet werden, dass beim Aufschmelzen und Ueberhitzen keine agressiven Gase (Sauerstoff, Halogene, Halogenwasserstoffe etc.) entstehen, ferner, dass das elektrochemische Potential der in der Schmelze vorhandenen Kationen nicht höher liegt als das des Konstruktionsmaterials und dass keine Transport- oder Komplexbildungsreaktionen eintreten können.

4. Viskosität. Die spezifische dynamische Viskosität einer Salzschmelze sollte nur wenig kleiner sein als die von Wasser (η = 1,005 cp), da sonst bei der Anwendung schwierig zu lösende Dichtungsprobleme entstehen. Andererseits würde bei sehr hohen Viskositäten der benötigte Pumpendruck gross, oder der Rohrquerschnitt müsste stark vergrössert werden, was sich auf das Gesamtgewicht einer Apparatur ungünstig auswirken müsste. Die Viskosität des HITEC - Gemischs

beträgt beispielsweise bei 150° 18,12 cp, bei 550° noch 1,18 cp.

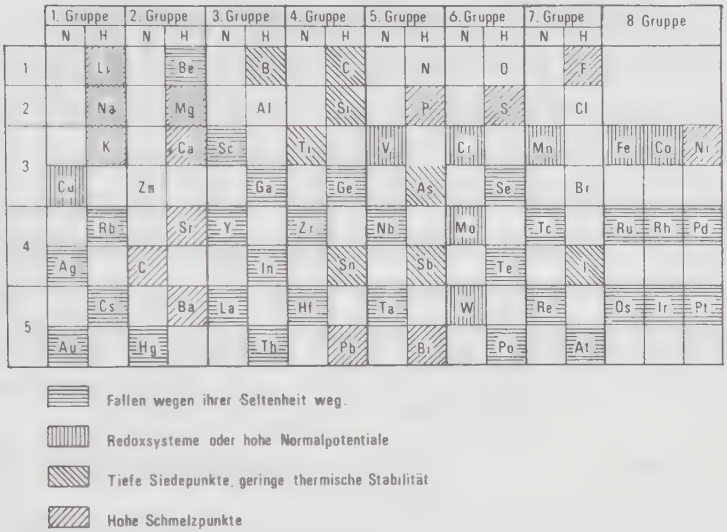
5. Allgemeine Eigenschaften. Weiterhin wünschenswert wäre eine Dichte, die grössenordnungsmässig bei ca. 2g/cm^3 liegt, da ein höheres spezifisches Gewicht durch den damit verbundenen steigenden statischen Druck eine massive Verstärkung der Apparatekonstruktion verlängen würde. Die Salzschmelze sollte ferner über eine möglichst grosse Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit verfügen. Zudem sollte sie ungiftig, unkritisch in ihrer Handhabung, nicht brennbar und möglichst billig sein, also eine Fülle von Eigenschaften besitzen, die die Auswahl aus den vielen möglichen anorganischen Systemen sehr einschränkt.

In der folgenden Tabelle sind zu Vergleichszwecken die wichtigsten Stoffwerte für das HITEC - Gemisch - dem am häufigsten verwendeten, anorganischen Wärmeträger - zusammengestellt. [6]

Temperatur T [°C]	Dichte g/cm^3	Therm. Leitf. kcal/mh°C	Viskosität kg/sekm^{-2}
150	1,976	0,379	18,12
200	1,934	0,374	8,04
250	1,895	0,366	4,66
300	1,856	0,338	3,15
350	1,819	0,311	2,36
400	1,783	0,284	1,87

Tabelle 3

Die spezifische Wärme beträgt 0,373 kcal/kg^{o}C [1]
Aus dem Gesagten geht hervor, dass schon auf Grund des Schmelzpunktes nur solche Salze als Wärmeträgermedien in Frage kommen, die einen relativ grossen kovalenten Bindungsanteil haben, bzw. Gemische, deren Hauptkomponente - auch als Lösungsmittel bezeichnet - aus einem derartigen Salz besteht. Kationen, die solche Salze bilden, kommen aus der 3., 4. und 5. Hauptgruppe bzw. sind Ionen der Uebergangselemente. Als Anionen kommen Halogenide- ausser F^-, Pseudohalogenide sowie stickstoffhaltige (NO_2^-, NO_3^-), Hydroxidionen und schwefelhaltige (S^{2-}, SCN^-) in Frage.
Das zweite Kriterium, die thermische Stabilität, scheidet Salze aus, deren Anionen aus Pseudohalogeniden bestehen, also Cyanide, Cyanate, Rhodanide, aber auch Iodide, da deren thermische Stabilitäten nicht ausreichend, bzw. da diese Ionen oxydationsempfindlich sind.
Auf Grund der chemischen Stabilität und der Normalpotentiale werden weitere Verbindungen ausgeschieden. Es entfallen alle Salze, deren Kationen edler sind als die Stahllegierungen, welche als Konstruktionsmaterial dienen, sowie starke Oxydationsmittel wie Chromate, Chlorate, Permanganate, Wismutate etc.
Die folgende Darstellung erläutert das hier kurz beschriebene Auswahlprinzip.



Figur 2.Schematische Darstellung des Auswahlprinzips.

Nach Berücksichtigung aller erwähnten Kriterien für die Auswahl eines Salzgemischs bleiben nur noch wenige Elemente übrig, deren Ionen Salze bilden, die als Wärmeträgermedien in Frage kommen. Als Metallionen sind dies Al^{3+} und Zn^{2+}, während als Anionen stickstoffhaltige (NO_3^-, NO_2^-), das Hydroxidion sowie Chloride und Bromide in Frage kommen. Da es mit dieser Schematisierung nicht möglich ist, alle Faktoren zu berücksichtigen, können die aus den oben angeführten Ionen gebildete Salze noch erweitert werden durch die Alkalihydroxide und Alkalithiocyanate. Ausserdem können den Salzen dieser Ionen auch Alkali- und Erdalkalisalze beigemischt werden, wo-

durch Schmelzpunktserniedrigungen erreicht werden können, die ein solches Gemisch zur Anwendung geeignet machen. Tabelle 4 gibt die Schmelzpunkte dieser Salze sowie von Gemischen mit anderen Salzen wieder, die nach den angeführten Auswahlprinzipien anwendbar sind. Es wurde in dieser Tabelle auf die Wiedergabe der Nitrit - Nitrat - Gemische verzichtet, da diese in vielen Variationen auf ihre Eignung untersucht worden sind. [6,7]

Salz A	Salz B	M% B	Smp.	Bemerkungen
$AlCl_3$			$190^{2.5at}$	Subl. bei 177.8^{o}
$AlCl_3$	NaCl		152^{o}	kong. schmelzende Verb.
$AlCl_3$	KCl			
$AlBr_3$			97.5	
$AlBr_3$	NaCl			
$AlBr_3$	KCl			
$AlBr_3$	$AlCl_3$	58	76	
$ZnCl_2$			282	
$ZnCl_2$	NaCl			
$ZnCl_2$	KCl			
NaCNS	KCNS	70	123.5	Eutektikum
NaOH	KOH	40	185	Lückenlose Mischkristalle

Tabelle 4

Hierzu kommt noch das ternäre Gemisch $ZnCl_2$ - KCl - NaCl [5, 8] mit der Zusammensetzung 75 % $ZnCl_2$, 15 % KCl und 10 % NaCl und einem Schmelzpunkt von 203^{o}. [8]

Vorversuche zur Auswahl.

Zur Auswahl eines geeigneten Gemischs aus obiger Tabelle wurden einige Vorversuche durchgeführt. Diese erstreckten sich auf qualitative Untersuchungen der thermischen oder chemischen Beständigkeit der $AlCl_3$- und Alkalirhodanidschmelzen, sowie auf die Ueberprüfung des Korrosionsverhaltens der Alkalihydroxidschmelzen. Auf die Untersuchung von $AlBr_3$ wurde verzichtet, da diese Substanz ähnliche Eigenschaften wie $AlCl_3$ aufweist und ausserdem thermisch weniger beständig ist.

Schmelzen mit $AlCl_3$.

Aluminiumchlorid kann nur unter Druck aufgeschmolzen werden, da der Schmelzpunkt oberhalb des Sublimationspunktes liegt. Die Additionsverbindung $AlCl_3$-NaCl wurde deshalb folgendermassen hergestellt. In einem dreikugligen Kugelrohr wurde in der dritten Kugel NaCl vorgelegt, während in die erste Kugel die entsprechende Menge $AlCl_3$ eingefüllt wurde. Das $AlCl_3$ wurde dann unter Vakuum in die gekühlte zweite Kugel sublimiert. Die erste Kugel mit dem Sublimationsrückstand und der Vakuumstutzen wurden abgeschmolzen, sodass ein vollständig geschlossenes System vorlag. In diesem System wurde das nun trockene $AlCl_3$ aufgeschmolzen und auf das NaCl gebracht. Die zweite Kugel wurde ebenfalls abgeschmolzen und das $AlCl_3$-NaCl - Gemisch solange erwärmt, bis eine klare Schmelze entstan-

den war. Diese wurde abgekühlt und das Gefäss geöffnet. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen bräunlich - gelben Substanz lag bei etwa 160°. Sie war bedeutend weniger hygroskopisch und reagierte mit Wasser viel weniger heftig als reines $AlCl_3$. Beim Erhitzen auf über 500° zeigte sich jedoch, dass in starkem Masse $AlCl_3$ absublimierte. Ausserdem wurden bei Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit durch hydrolytische Spaltung grosse Mengen an HCl entwickelt, wobei die Schmelze durch ausgeschiedene Aluminiumoxide rasch trüb wurde. Aus diesen Beobachtungen wurde geschlossen, dass eine Schmelze auf der Basis von $AlCl_3$ für eine Verwendung in grösserem Rahmen nicht geeignet ist. Das Aufschmelzverfahren ist zu kompliziert und kann nur unter Druck stattfinden. Die thermische Beständigkeit ist ungenügend.

Rhodanidschmelzen.

Die Schmelze NaCNS - KCNS wurde wegen ihres ausserordentlich niederen Schmelzpunktes von 123,5° [9] untersucht. Es bestand wenig Aussicht, dass die thermische Beständigkeit eines Rhodansalzes ausreichend ist, um seinen Einsatz bis zu mindestens 600° zu ermöglichen. Die von Paterno [10,11] gemachten Erfahrungen konnten bestätigt werden: die Schmelze verfärbt sich beim Erhitzen auf etwa 430° leuchtend blau und bei 500° dunkelrot. Sie wurde dann nach dem Abkühlen gelb und entwickelte unter der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit H_2S. Damit scheidet diese

Schmelze ebenso aus wie das $AlCl_3$ - NaCl - Gemisch, da H_2S ein äusserst agressives Gas ist, das unter interkristalliner Korrosion fast alle Metalle angreift.

KOH - NaOH.

Wie Gregory et al. [12] feststellten, gibt es für die Handhabung geschmolzener Hydroxide nur wenige geeignete Gefässmaterialien. Sie stellten fest, dass Nickel, sowie alle Legierungen auf Nickelbasis, wie Inconel, Hastalloy und Duranickel die besten Eigenschaften besitzen. Als weitere gegen den Korrosionsangriff durch geschmolzene Laugen resistente Materialien bezeichnen sie Aluminium, Silber, Platin und Zirkonium sowie gesintertes Thorium- und Aluminiumoxid. Unverständlich ist, dass die Autoren Aluminium und sein Oxid, sowie Zirkonium und Thoriumoxid als geeignet bezeichnen konnten, da sich diese Metalle auf Grund ihres ausgesprochen amphoteren Verhaltens in geschmolzenen Hydroxiden unter heftiger H_2 - Entwicklung auflösen. Eine passivierende Oxidschicht kann auch nicht gebildet werden, da sich die Oxide dieser Metalle unter Bildung von Aluminaten, Zirkonaten und Thoraten in Laugenschmelzen lösen. Auch Silber wird nach unseren Erfahrungen schon oberhalb 420° merklich angegriffen. R. A. Lad [13] untersuchte den Massentransfer von Nickel in einer NaOH - Schmelze. Er kam zum Schluss, dass Nickel unter statischen Bedingungen als Behältermaterial für geschmolzene Laugen bis zu etwa 820° geeignet ist. Dabei

gilt die Einschränkung, dass im System keine grossen Temperaturdifferenzen auftreten dürfen. Die eigenen Vorversuche mussten nach vier Tagen abgebrochen werden, da das verwendete Nickelgefäss bei 630° längs einer Schweissnaht undicht wurde. Die beim Schweissen auftretenden Spannungen im Metall führten hier wahrscheinlich zu einer interkristallinen Korrosion, bei der Nickeloxid NiO zwischen die Korngrenzen eindrang und das Gefüge zerstörte. Analysen der erkalteten Schmelze ergaben einen grossen Gehalt an Nickel.

So verbleibt von den in Tabelle 4 zusammengefassten Gemischen nur das ternäre Gemisch $ZnCl_2$ - KCl - NaCl. Dieses Gemisch war 1933 bereits als Wärmeträgermedium patentiert [5], über seine Anwendung wurde jedoch nie berichtet. Es besitzt einen Schmelzpunkt von203° [8]. Sein Siedepunkt liegt oberhalb 700° [14], eine Temperatur, bei der nur hochlegierte Stähle noch eine genügende Festigkeit aufweisen. Dieses Gemisch lässt sich bis zu seinem Siedepunkt ohne chemische oder thermische Zersetzung erhitzen [15].

Probleme bei der Handhabung von geschmolzenem $ZnCl_2$.

$ZnCl_2$, das oberhalb 28° ohne Kristallwasser kristallisiert, ist eine äusserst hygroskopische Substanz. Erhitzt man $ZnCl_2$ in Gegenwart von Feuchtigkeit, so findet Abspaltung von HCl unter Bildung von Oxidchloriden statt [15]. Da $ZnCl_2$ selbst bis zu seinem Siedepunkt nicht ganz wasserfrei erhalten werden kann [16], wird während des Auf-

schmelzens HCl zusammen mit Wasserdampf als azeotropes Gemisch entweichen. Diese Reaktion lässt eine stark korrodierende Wirkung auf Eisen bzw. Stahl erwarten. Da man annehmen kann, dass die entweichende Menge an HCl umso grösser ist, je feuchter das ursprünglich verwendete $ZnCl_2$ war, andererseits das Wasser-HCl-Gemisch umso rascher entweichen wird, je schneller die Schmelze auf die gewünschte Temperatur gebracht wird, ist es von Interesse, die HCl-Entwicklung sowohl in Abhängigkeit von der Temperatur als auch von der Zeit zu bestimmen. Weiterhin ist es interessant, sowohl reines $ZnCl_2$ als auch ein Gemisch aus $ZnCl_2$-NaCl vergleichend zu untersuchen, um den Einfluss von Alkalichloridzumischungen auf die HCl - Entwicklung zu bestimmen.

Die Entwicklung von HCl beim Aufschmelzen von $ZnCl_2$.

Zinkchlorid ist ausserordentlich hygroskopisch; es ist selbst beim Erhitzen bis zu seinem Siedepunkt nicht ganz wasserfrei zu erhalten. Da $ZnCl_2$ unter Bildung von HCl und $Zn(OH)_2$ hydrolysiert wird, enthält es immer Verunreinigungen von basischen Chloriden wie $Zn(OH)Cl$ und $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ und gasförmige, im Festkörper gelöste HCl. Beim Erhitzen wird H_2O zusammen mit gasförmiger HCl entweichen, wobei die starke Säure heftige Korrosionserscheinungen auslösen kann. Es sollte deshalb die Menge entweichender Salzsäure in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit bestimmt werden. Interessant ist vor allem das Verhalten von Mi-

schungen aus $ZnCl_2$ und Alkalichloriden, da das Eutektikum, welches in dieser Arbeit untersucht wird, aus einem solchen Gemisch besteht. Um den Einfluss der Alkalichloride auf die HCl - Entwicklung festzustellen, wurde jedoch zu Vergleichszwecken auch reines $ZnCl_2$ untersucht.

Bergmann et al. [8] untersuchten das binäre Gemisch $ZnCl_2$ - NaCl und stellten fest, dass bei der Zusammensetzung 76,7% $ZnCl_2$ und 23,3% NaCl ein Eutektikum mit dem Schmelzpunkt 262° gebildet wird. Weiterhin enthält das binäre System eine inkongruent schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $2NaCl \cdot ZnCl_2$ mit einem Schmelzpunkt von 410°. Auch nach R. B. Ellis [17] ist diese Verbindung zu erwarten. Er stellte durch ramanspektroskopische Untersuchungen fest, dass bei Schmelzen der Zusammensetzung $ZnCl_2$ - MCl (wobei M = Li, Na, K, Rb, Cs) stark polarisierbare Banden auftreten, die von Partikeln folgender Zusammensetzung herrühren: $ZnCl_4^{2-}$, $ZnCl_3^-$, $ZnCl_2$ und $(ZnCl_2)_n$. Damit könnte erwartet werden, dass die chemischen Eigenschaften eines Gemischs $ZnCl_2$ - NaCl gegen H_2O im Vergleich zu reinem $ZnCl_2$ verändert würden, wodurch eine Aenderung der entwickelten Salzsäuremenge bewirkt werden könnte. Diese Veränderung im Verhalten gegenüber H_2O könnte darin bestehen, dass die Verbindung $ZnCl_2 \cdot 2NaCl$ weniger rasch hydrolysiert wird, als reines $ZnCl_2$, ein Phänomen, das auch bei der Verbindung $AlCl_3 \cdot NaCl$ beobachtet wurde.

Ergebnisse.

Die aus den Messungen erhaltenen Werte wurden in mMol entweichende HCl pro Mol $ZnCl_2$ (= 136,21 g) umgerechnet. Um die zeitliche Zunahme der während des Aufschmelzens und anschliessenden Erhitzens entweichende Salzsäuremenge deutlich zu machen, wurden mMol - Zeitdiagramme aufgestellt. Hierzu gibt es zwei Möglichkeiten.

1.

$$f(t) = \frac{\Sigma \text{ mMol HCl}}{1 \text{ Mol } ZnCl_2} \qquad 1$$

Für diese Art der Darstellung werden die gemessenen Werte summiert und die Summe jeweils gegen die entsprechende Zeit aufgetragen. Legt man den Zeitmassstab auf die Abszisse, so erhält man eine stetig steigende, sich langsam abflachende Kurve, die einem Grenzwert zustrebt. Dieser Grenzwert sollte, unter der Voraussetzung, dass keine thermische Zersetzung des $ZnCl_2$ eintritt, nur vom Feuchtigkeitsgrad des verwendeten $ZnCl_2$ abhängen. Die Kurve ergibt in jedem Zeitpunkt die bis dahin entwichene Menge an HCl wieder.

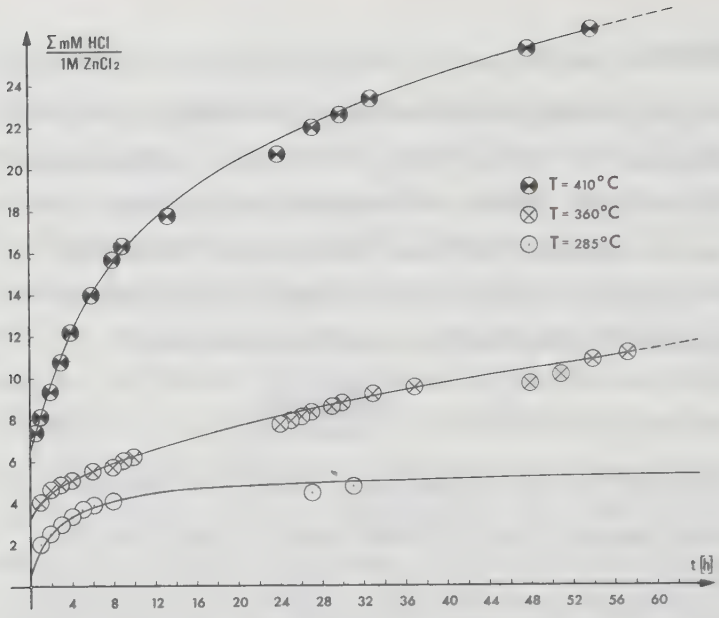


Fig. 3a: HCl - Entwicklung der Schmelze $ZnCl_2$-NaCl in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

Figur 3a lässt erkennen, dass die Abgabe des azeotropen Gemischs H_2O - HCl nicht nur vom Feuchtigkeitsgrad des $ZnCl_2$, sondern hauptsächlich von der Temperatur abhängig ist, bei der die Entwässerung vorgenommen wird. So erreicht die Sättigungskurve bei 285°, also knapp über dem Schmelzpunkt des Systems (256°), die Asymptote sehr rasch, während bei 410° auch noch nach 48 Stunden erhebliche Mengen an Salzsäure entweichen. Rechnet man die, aus den Analysenwerten von eingewogenen $ZnCl_2$ - Blindproben zwischen Einwaage und

den aus den Bestimmungen von Zn^{2+} und Cl^- gefundenen Werten erhaltenen Differenzen auf H_2O um, so erhält man einen Wassergehalt von 2,38 %. Umgerechnet auf ein Mol $ZnCl_2$ entspricht dies 3,24 g H_2O oder 180,0 mMol. Ist die Reaktionsgleichung

$$ZnCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2HCl \qquad III$$

gültig, sind beim Aufschmelzen pro Mol $ZnCl_2$ 174,6 mMol HCl zu erwarten. Diese Berechnung ist eine Durchschnittsberechnung, da der Wassergehalt des $ZnCl_2$ schwankt.

Das Experiment zeigt aber, dass beim Erhitzen auf 410° nur 25,6 mMol HCl entweichen, bei tieferer Temperatur, beispielsweise 360°, sogar nur 10,3 mMol pro Mol $ZnCl_2$. Diese Werte entsprechen also nur 13,9 bzw. 5,7 % der gesamten H_2O - Menge.

Nach dem Erhitzen auf 360° ergibt die Analyse noch einen Wassergehalt von 1,41 %, das entspricht 1,92 g H_2O pro Mol $ZnCl_2$ oder 106,7 mMol. Insgesamt sind also 73,7 mMol H_2O entwichen, von denen 10,3 mMol zur Hydrolyse des $ZnCl_2$ führten. Dies würde bedeuten, dass am Ende der Reaktion 5,15 mMol $Zn(OH)_2$ vorliegen müssen. Aus der Differenz zwischen Blindprobe und dem Durchschnittswert aus den Analysen nach den Untersuchungen bei 360° ergibt sich ein Wert von 5,2 mMol $Zn(OH)_2$, was gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmt.

	% H_2O	$\frac{\text{mMol } Zn(OH)_2}{\text{Mol } ZnCl_2}$
$ZnCl_2$ als Vergleich	2.38	8.05
Schmelze n. Erst.	1.41	13.257
	Differenz	5.207
Theoretischer Wert: 5.15		

Tabelle 5

Figur 3b gibt die HCl - Entwicklung aus reinem $ZnCl_2$ wieder.

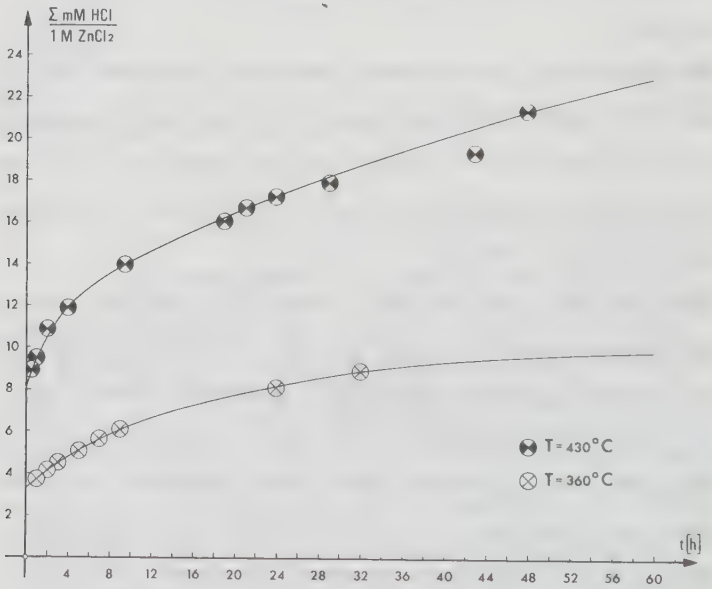


Fig. 3b: HCl - Entwicklung aus reinem $ZnCl_2$ in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

Ein Vergleich der Figuren 3a und 3b, also der Entwicklung von HCl aus dem Gemisch $ZnCl_2$ - NaCl und aus reinem Zinkchlorid zeigt, dass bei 360° kein Unterschied besteht, d. h. dass die Zumischung von NaCl keinen Einfluss auf das Verhalten der Schmelze in Bezug auf H_2O ausübt. Auch bei 410° verlaufen die beiden Kurven gleich, wobei allerdings die Werte des Gemischs höher liegen als die des reinen $ZnCl_2$. Dieser Befund lässt sich aus der Art der Darstellung erklären. Da die Summe der mMole an entwichener HCl gegen die Zeit aufgetragen wird, bauen die späteren Werte auf den früheren auf. Reines $ZnCl_2$ hat aber ein anderes Schmelzverhalten als das Gemisch, da sein Schmelzpunkt ca. 30° höher liegt. Zudem ist die Viskosität von reinem, geschmolzenen $ZnCl_2$ sehr viel grösser als die des Gemischs. Hierdurch entsteht eine Verzögerung im Entweichen des azeotropen HCl-H_2O - Gemischs. Bei der Hydrolyse des festen $ZnCl_2$ durch das im Salz enthaltene Wasser handelt es sich unterhalb des Schmelzpunktes um eine Reaktion an der Oberfläche der $ZnCl_2$ - Kristalle. Durch das bei der Reaktion entstehende $Zn(OH)_2$, welches die Zinkchloridkristalle mit einer Schicht überzieht, wird diese ebenfalls verlangsamt. Beim Aufschmelzen löst sich diese Schicht, sodass noch vorhandenes Wasser leichter reagieren kann. Bei reinem $ZnCl_2$ mit dem höheren Schmelzpunkt wird also die Reaktion mit dem Wasser verzögert, die Anfangswerte werden damit niederer und die Kurve

nach tieferen Werten verschoben.

Trägt man anstelle $\frac{\Sigma \text{ mMol HCl}}{\text{Mol } ZnCl_2}$ gegen die Zeit t die Kehrwerte, also $\frac{1}{\frac{\Sigma \text{ mMol HCl}}{\text{Mol } ZnCl_2}}$ gegen $\frac{1}{t}$ auf, so werden aus den Sättigungskurven (Fig. 3a und b) Gerade der Form

$$f(1/t) = + m \frac{1}{t} + b \qquad 2$$

Für die Zeit $t = \infty$ entspricht der Achsenabschnitt b dem Endwert der Salzsäureentwicklung. Die Werte für m und b wurden nach Einsetzen der entsprechenden Werte in die Gleichung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Es ergeben sich folgende Werte:

Schmelze	T	m	b	$1/b = (\text{mMol HCl})_E$
$ZnCl_2$-NaCl	285°	0.4000	0.199	5.5
$ZnCl_2$-NaCl	360°	1.6245	0.065	14.44
$ZnCl_2$-NaCl	410°	0.1960	0.037	33.78
$ZnCl_2$ rein	360°	0.5120	0.100	10.87
$ZnCl_2$ rein	430°	0.2675	0.046	25.84

Tabelle 6.

2. $$f(t) = \frac{\frac{\Sigma \text{ mMol HCl}}{\text{Mol } ZnCl_2}}{\Sigma t} \qquad 3$$

Diese Darstellung zeigt die Abnahme der HCl - Entwicklung mit der Zeit. Je kleiner die Temperatur ist, bei welcher die Abgabe der HCl gemessen wird, desto steiler ist der Abfall der Kurve pro Zeiteinheit, d. h.

desto schneller nähert sich die HCl - Entwicklung ihrem Grenzwert, der im idealen Fall unendlich klein ist.

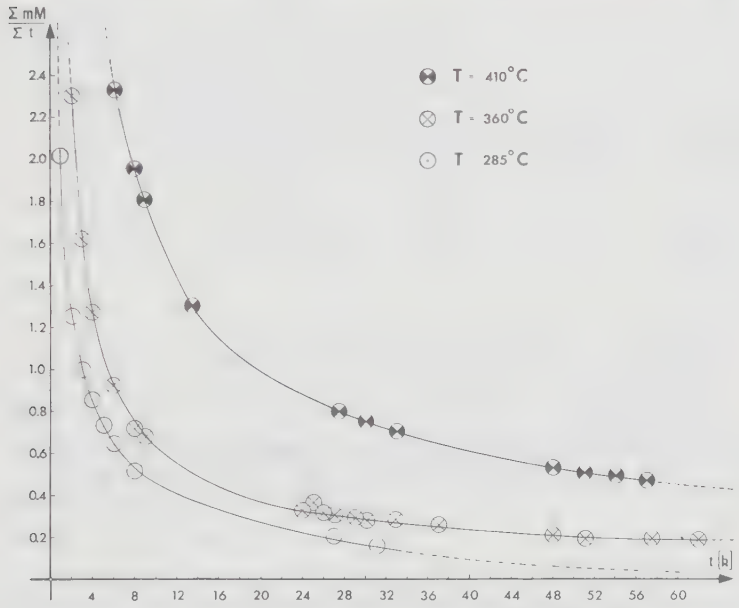


Fig. 4a: Abnahme der HCl - Entwicklung aus dem Gemisch $ZnCl_2$ - NaCl mit der Zeit.

Figur 4a zeigt die Kurven der Abnahme der HCl - Entwicklung des Gemischs $ZnCl_2$ - NaCl bei 285, 360 und 410°.

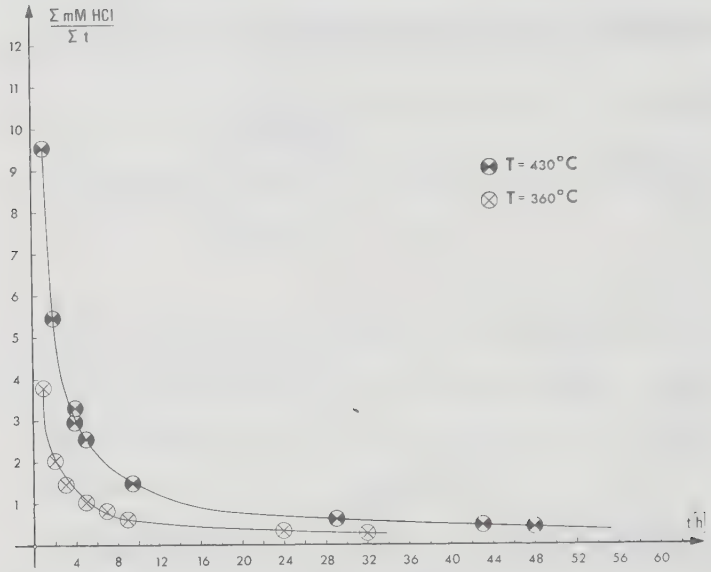


Fig. 4b: Abnahme der HCl - Entwicklung aus reinem $ZnCl_2$ mit der Zeit.

Figur 4b gibt die Abnahme der HCl - Entwicklung von dem zu Vergleichszwecken auf 360 bzw. 430° erhitzten $ZnCl_2$. Aus den Figuren 4a und b kann durch lineare Extrapolation der Zeitpunkt bestimmt werden, an dem die HCl - Entwicklung verschwindend klein wird. In Tabelle 7 sind die bestimmenden Grössen der Geraden aus der Extrapolation und die daraus berechnete Endzeit t_E der Salzsäureentwicklung zusammengefasst. Die schwarzumrandeten Zahlen wurden aus den Kurven mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet, während die anderen Zahlen

nur grafisch ermittelt werden konnten.

System	T [°C]	m	b	t_E [h]
$ZnCl_2$ + NaCl	285	- 0.0135	0.80	94
$ZnCl_2$ + NaCl	360	- 0.0024	0.3318	137.9
$ZnCl_2$ + NaCl	410	- 0.0060	0.8157	136.3
$ZnCl_2$	360	- 0.0265	0.50	75.5
$ZnCl_2$	430	- 0.0311	0.80	103.0

Tab. 7

Die mittlere Zusammensetzung der gemessenen Schmelzen betrug 80.74 % $ZnCl_2$ und 18.86 % NaCl. Der gesamte Analysenfehler, berechnet auf die Probeneinwaagen, war im allgemeinen klein (zwischen + 2.7 und - 0.6 %) und betrug im Durchschnitt + 0.5 %.

Versuch zur chemischen Entwässerung der $ZnCl_2$ - Schmelze.

Nach Schultze [14] kann geschmolzenes $ZnCl_2$ durch Zusatz von metallischem Zink entwässert werden. Weitere Untersuchungen von Thornhill [18,19] ergaben, dass das Zink mit dem Wasser und dem in der Schmelze enthaltenen Restsauerstoff gemäss folgender Gleichung reagiert:

$$Zn + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 \qquad IV$$

Ausserdem reagiert Zink auch mit der in der Schmelze enthaltenen HCl unter Bildung von $ZnCl_2$, wodurch ein Teil der entweichenden HCl verbraucht wird. Norman et al. [20]

untersuchten die Löslichkeit von metallischem Zink in wasserfreiem, geschmolzenen Zinkchlorid und fanden, dass sich 0.019 Mol-% unter Bildung von Zn^{2+}- Ionen lösen. Kerridge [21] untersuchte die Flüchtigkeit von metallischem Zink in ZnX_2 - Dampf ($X = Cl^-, Br^-, I^-$) und stellte die Bildung von Zinksubhalogeniden ZnX fest. Dieses Ergebnis widerspricht allerdings den von uns gemachten Erfahrungen, nach welchen das aus der Schmelze sublimierte weisse Pulver in allen Fällen ein Verhältnis von Zn : Cl = 1 : 2 aufwies, was der Zusammensetzung $ZnCl_2$ entspricht.
Der Versuch der Entwässerung wurde bei 420° durchgeführt. Figur 5a zeigt die erhaltene Sättigungskurve im Vergleich mit der Kurve des Gemischs $ZnCl_2$- NaCl bei 410°.

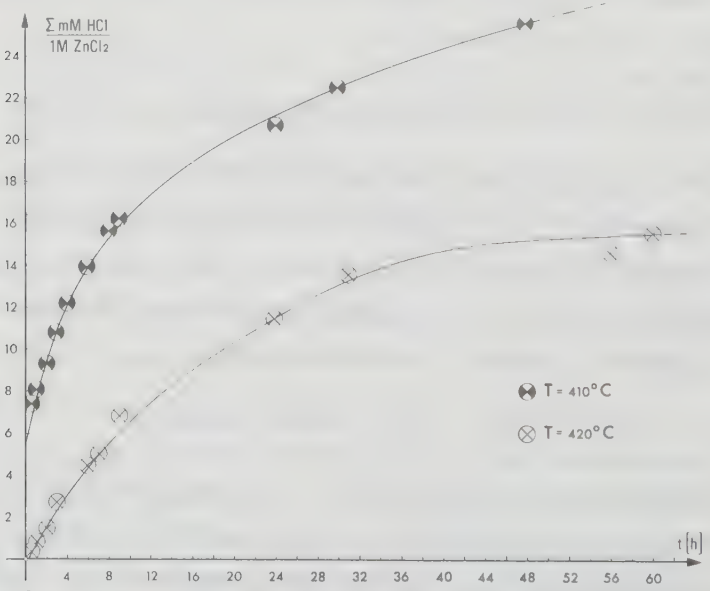


Fig. 5a: Sättigungskurve des Gemischs $ZnCl_2$-NaCl nach Zusatz von metallischem Zink.

Die Kurve des Gemischs $ZnCl_2$ - NaCl nach Zusatz von metallischem Zink liegt deutlich unter der des Gemischs ohne Zinkzusatz.

Figur 5b zeigt die Abnahme der HCl - Entwicklung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

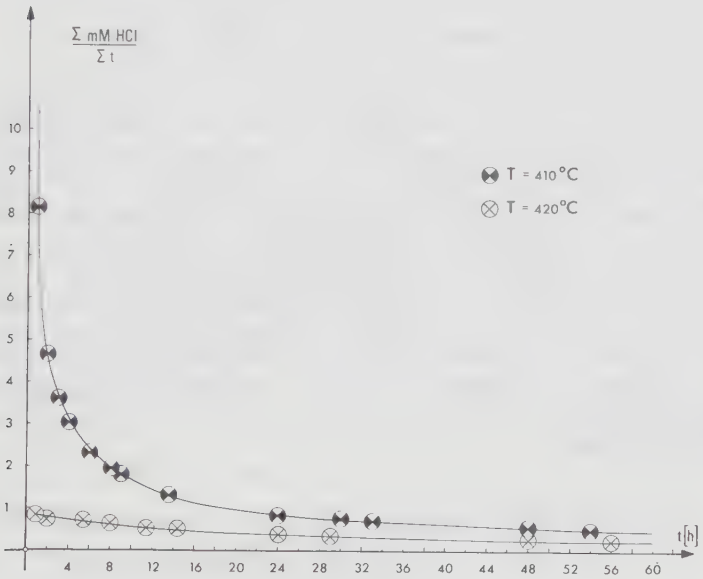


Fig. 5b: Abhängigkeit der HCl - Entwicklung des Gemischs $ZnCl_2$ - NaCl nach Zusatz von Zink-von der Zeit.

Aus Figur 5a konnte der Endwert der HCl - Entwicklung zu 22.86 mMol berechnet werden. Die Endzeit aus Figur 5b beträgt 119.2 Stunden. Der Vergleich mit der Kurve des Gemischs ohne Zusatz von Zink (t_E = 136.34 h, 33.78 mMol HCl) ergibt, dass der Zusatz von metallischem Zink die

Verhältnisse nur um einen durchschnittlichen Faktor 1.5 verbessert, also eine unerwartet geringe Wirkung hat. Dies lässt sich damit erklären, dass die Untersuchungen oberhalb des Schmelzpunktes des metallischen Zinks (419.5^{o}) vorgenommen wurden. Hierbei verschmolzen die kleinen Partikel des Granulats zu einem grösseren Regulus, wodurch die Oberfläche des zugesetzten Zinks stark verkleinert wurde. Da die Reaktionsgeschwindigkeit beim Angriff einer nichtoxydierenden Säure weitgehend von der wirksamen Oberfläche des Metalls abhängt; wird der Angriff der HCl nach dem Zusammenschmelzen zum Regulus stark gehemmt. Mechanisches Rühren könnte das Zusammenschmelzen verhindern, doch stellt die heftige H_2 - Entwicklung während der Reaktion ein zu grosses Gefahrenmoment für eine Anwendung im grösseren Rahmen dar, sodass auf weitere Untersuchungen verzichtet wurde.

Korrosionsverhalten der Schmelze $ZnCl_2$-KCl-NaCl.

Theorie zur Korrosion.

U. R. Evans [22] definierte die Korrosion als einen Vorgang, bei welchem ein Metall vom elementaren in den chemisch gebundenen Zustand übergeht. Die Reaktionsprodukte können dabei in Lösung gehen, oder sich als feste Schicht auf oder in der Matalloberfläche ablagern. Die Korrosion kann grundsätzlich unterteilt werden in Vorgänge, die ohne Einwirkung einer äusseren EMK ablaufen, solche, die nur ablaufen beim Vorhandensein einer äusseren EMK und solche, bei denen Metalle, deren Normalpotential kleiner ist als das von Wasserstoff, durch Säuren oder Basen unter Entladung von Protonen oxydiert werden. Der Angriff am metallischen Gefässmaterial durch die untersuchten Schmelzen kann im Prinzip auf zwei Arten erfolgen: einmal durch Oxydation durch den in der Schmelze enthaltenen Sauerstoff, andererseits durch den Angriff der aus der Hydrolyse des $ZnCl_2$ freiwerdenden Protonen. Daher sollen diese beiden Vorgänge näher erläutert werden.

Korrosion durch Sauerstoff.

Enthält eine chloridionenhaltige Lösung Sauerstoff, so wird ein Stromfluss zwischen den kathodischen und anodischen Stellen auf der Eisenoberfläche entstehen. Kathodische und anodische Stellen entstehen durch Unterschiede in der Kristallstruktur der Oberfläche des Metalls,

wie sie durch verschiedene Grössen der Kristallite, durch Einschlüsse von Fremdstoffen oder durch Bildung von die Metalloberfläche nur teilweise bedeckenden Oxidschichten entstehen. Ferner gibt eine unterschiedliche Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche des Metalls Anlass zur Bildung anionischer oder kationischer Stellen. Für den Stromfluss zwischen anionischen und kationischen Stellen massgebend ist die kathodische Reduktion des Sauerstoffs nach der Gleichung

$$\tfrac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^- \qquad V$$

Diese Reaktion läuft solange ab, als der Sauerstoff ungehindert zur kathodischen Oberfläche diffundieren kann. Die an den kathodischen Stellen entstehenden Hydroxidionen bilden zusammen mit den in der Lösung vorhandenen Kationen Hydroxide oder Oxidhydrate, die je nach dem Reaktionsmedium löslich sind. An der Anode wird Eisen zu Fe^{2+} oxydiert und geht als Chlorid in Lösung. Ist genügend Sauerstoff vorhanden, so wird das gebildete Fe^{2+}- Ion zum Fe^{3+}- Ion aufoxydiert. Diese Reaktion ist in einer Chloridschmelze sehr wahrscheinlich, da durch die Ausbildung der Chlorokomplexe des Eisens das Potential der Reaktion $Fe^{II} \longrightarrow Fe^{III}$ gesenkt wird.

Beide Reaktionsprodukte, das Hydroxid oder Oxidhydrat und $FeCl_2$ bzw. Fe - Chlorokomplexe sind löslich und können deshalb den Korrosionsangriff nicht verlangsamen. Treffen sie aber zusammen, so fällt $Fe(OH)_2$ bzw, $Fe_2O_3 \cdot aq$

aus, wobei ersteres, sofern genügend Sauerstoff vorhanden ist, ebenfalls zu $Fe_2O_3 \cdot aq$ oxydiert wird. $Fe_2O_3 \cdot aq$ soll hierbei alle Oxide des dreiwertigen Eisens mit verschiedenem Wassergehalt umfassen, z. B. FeO(OH). Da das Eisen an einer Stelle in Lösung geht, der Sauerstoff an einer anderen Stelle aufgenommen wird und das Oxid an einer dritten Stelle entsteht, wird der Korrosionsangriff durch das Korrosionsprodukt nicht zum Stillstand gebracht. Im Gegenteil, da das entstandene $Fe_2O_3 \cdot aq$ die kathodische Oberfläche im Vergleich zur anodischen Fläche vergrössert, wird die auf der kleinen anodischen Fläche herrschende Stromdichte erhöht, wodurch der Angriff pro Flächeneinheit verstärkt wird. Es entsteht die gefürchtete Erscheinung des Lochfrasses.

Korrosion durch nichtoxydierende Säuren.

Da wir, wie in Tabelle 6 gezeigt wurde, während des Aufschmelzvorganges eine relativ starke Entwicklung von Salzsäure beobachten können, ist zu erwarten, dass bis zum Abklingen der Hydrolyse des $ZnCl_2$ ein Korrosionsangriff entsprechend der Gleichung

$$Me + 2H^+ \rightleftharpoons H_2 + Me^{2+} \qquad VI$$

auftritt. Diese Reaktion wird solange nach rechts verlaufen, bis das Potential der Metallelektrode Me^{2+}/Me gleich ist dem Potential $2H^+/H_2$. Die in der Lösung vorhandene Konzentration an H_2- Molekülen ist dabei vom

Partialdruck des Wasserstoffs über der Lösung abhängig. Bei edlen Metallen muss dieser nur klein sein, um das Gleichgewicht nach links zu verschieben; je unedler aber das Metall ist, desto höher muss der Partialdruck werden, um einen Korrosionsangriff merklich zu verlangsamen. Die Aktivität der H^+- Ionen in der Lösung ist aber nicht nur vom H_2- Partialdruck über der Lösung abhängig, sondern kann auch durch andere Einflüsse verändert werden. In unserem Fall ist sie auch abhängig von den, aus der Hydrolyse des $ZnCl_2$ stammenden H^+- Ionen, also indirekt von der in der Schmelze enthaltenen Wassermenge. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit des Entweichens der HCl zu, d. h. aber, dass die Protonenkonzentration bei höherer Temperatur schneller abnehmen wird. Somit ist die Protonenkonzentration auch eine Funktion der Temperatur.

Die Reaktion des Metalls mit Protonen läuft so ab, dass an den anodischen Stellen das Metall in Lösung geht, und an den kathodischen Stellen die Protonen entladen werden. Die Reduktion der Protonen setzt dabei bevorzugt an den Stellen der geringsten Wasserstoffüberspannung ein. Solche Stellen entstehen bevorzugt dort, wo durch Einschlüsse von Fremdmetallen, Kohlenstoff etc. an der Metalloberfläche die Polarisation erschwert und damit die Ueberspannung herabgesetzt wird. Dabei spielt bei Stählen die Temperatur und der Kohlenstoffgehalt eine wichtige Rolle, da diese beiden Faktoren durch Bildung anderer Legierungs-

modifikationen Oberflächenveränderungen verursachen können. Hoar et al. [23] stellten beispielsweise fest, dass stabilisierte Weichstähle, die Zementit in kompakter Form enthalten, stärker korrodiert werden als solche, deren Oberflächen aus fein verteiltem Zementit bestehen, da die grossen Zementitpartikel zu Kathoden werden, an denen leicht Wasserstoff entladen werden kann. Der Angriff von Protonen gibt keine schichtbildenden Reaktionsprodukte, da das entstehende Fe^{2+} als $FeCl_2$ in Lösung geht. Der Angriff wird also erst beendet sein, wenn der Wasserstoffpartialdruck über der Lösung sehr hoch oder die Protonenaktivität in der Schmelze sehr nieder wird, durch das völlige Entweichen der gebildeten HCl.

Theorie zur Korrosionsinhibition.

Aus den bei der Messung der aus der Schmelze entweichenden HCl erhaltenen Ergebnisse geht hervor, dass die chemische Korrosion des metallischen Gefässmaterials einer Apparatur durch die beim Aufschmelzen entstehende HCl durch thermische oder chemische Entwässerung der Schmelze nicht völlig verhindert werden kann. Darum muss nach einem Weg gesucht werden, der es gestattet, das Salzgemisch bei einer nur wenig über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur zu schmelzen und direkt über den "Erhitzer" dem "Verbraucher" zuzuführen, ohne dass merkliche Korrosion im System auftritt. Daher wurde im folgenden untersucht, ob durch Passivierung der Metalloberfläche die Korrosion

herabgesetzt oder gänzlich verhindert werden kann, ohne dass das verwendete, dem Salzgemisch zugesetzte Passivierungsmittel die Eigenschaften der Schmelze, wie Schmelzpunkt, Viskosität etc. stark beeinträchtigt. Zunächst sollen deshalb Begriffe wie Passivierung und Inhibition erläutert werden.

Wie schon erwähnt (S.31) umfasst der Begriff der Korrosion alle Vorgänge, bei denen ein Metall vom freien in einen chemisch gebundenen Zustand übergeht, ohne zunächst zu unterscheiden, ob bei der Reaktion auf der Metalloberfläche feste Schichten unlöslicher Metallverbindungen entstehen (Oxide, Sulfide, Phosphate etc.), oder ob die Reaktionsprodukte in Lösung gehen (Chloride, Sulfate, Nitrate etc.). Die Korrosionsgeschwindigkeit bei schichtbildenden Vorgängen verlangsamt sich dabei mit zunehmender Schichtdicke, während bei Reaktionen ohne Schichtbildung ein Nachlassen der Korrosionsgeschwindigkeit erst auftritt, wenn das angreifende Reagenz verbraucht ist. Jeder Korrosionsvorgang lässt sich durch die Bildung von Lokalelementen deuten, die auf mannigfaltige Art und Weise entstehen können (s. S.32). In jedem Fall besteht aber die Reaktion aus einem elektrochemischen Vorgang, bei dem die Lösungsgeschwindigkeit des Metalls durch sein Normalpotential und in erster Näherung durch das Faradaysche Gesetz bestimmt wird. Während der Auflösung des Metalls, kann bei konstant gehaltenem Potential ein Strom gemessen werden, der der Summe der Elektromotorischen

Kräfte zwischen den einzelnen Lokalelementen entstehen. Solange dieser Strom fliesst, befindet sich das Metall in einem aktiven Zustand, in dem es starke Korrosion erleiden kann. Fällt dieser Strom ab, wird das Metall passiv und die Korrosionsreaktion kann nicht mehr ungehindert ablaufen. Diesen Wechsel vom aktiven in den passiven Oberflächenzustand nennt man Passivierung. Der passive Oberflächenzustand ist erwünscht, da hierbei - wenn überhaupt - nur noch sehr langsame Korrosionsvorgänge stattfinden. Deshalb werden korrodierenden Medien Passivierungsmittel zugesetzt, d. h. Substanzen, die die Korrosion entweder gänzlich verhindern, indem sie die Wahrscheinlichkeit eines örtlich begrenzten Angriffs herabsetzen, oder zumindest verlangsamen, indem sie die Reaktionsgeschwindigkeit verkleinern. Die besten bekannten anorganischen Passivierungsmittel ergeben alle mit Wasser alkalische Lösungen. Es sind dies Carbonate, Hydroxide, Phosphate und Silikate. Diese bilden auf der Metalloberfläche relativ dicke Schichten und werden darum auch als Deckschichtbildner klassiert [24] .

Die Wirkungsweise dieser Passivierungsmittel besteht darin, dass sie auf der Metalloberfläche eine Schicht orientierter OH^-- Ionen bilden. In diese Sorptionsschicht wandern Metallionen und machen gleichzeitig H^+- Ionen frei, die mit den Hydroxidionen unter Wasserbildung reagieren. Beim Uebergang der Eisenionen in die Deckschicht nimmt die freie Energie mehr ab, als bei einem Uebergang in Lösung.

Dadurch nimmt die Wahrscheinlichkeit eines Angriffs des Korrosionsmediums auf das Metall ab. Dieser Mechanismus ist in wässrigen Lösungen gültig, auf Schmelzen aber nicht ohne Einschränkung anwendbar. Da - wie gezeigt werden konnte - während des Aufschmelzens erhebliche Mengen an Wasserdampf zusammen mit HCl freigesetzt werden, wird dieser Mechanismus auch für die von uns untersuchten Systeme eine, wenn auch beschränkte Gültigkeit haben.

Auswahl des Passivierungsmittels.

Bei der Auswahl eines Passivierungsmittels wurden die Silikate ausgeschlossen, da sie auf Grund der grossen räumlichen Ausdehnung ihrer Kristallgitter nicht in der von uns verwendeten $ZnCl_2$- Schmelze löslich sind.
Wie schon auf Seite 17 festgestellt wurde, wird die Korrosion zu Beginn des Aufschmelzvorgangs am stärksten sein, da die Schmelze durch das noch enthaltene Wasser sauer reagiert. Mit Natriumhydroxid könnte diese saure Reaktion abgestumpft und die Schmelze bei richtiger Dosierung sogar schwach alkalisch gemacht werden. Damit würde die Neigung zur Deckschichtbildung erhöht werden. Da der Wassergehalt des zu verwendenden $ZnCl_2$ aber nicht definiert und NaOH dazu selbst auch stark hygroskopisch ist, besteht die Gefahr, dass bei zu hoher Dosierung der NaOH - Zugabe die Konzentration der OH^-- Ionen in der Schmelze einen kritischen Wert übersteigt, bei welchem an Stelle von Passivierung die gegenteilige Wirkung, nämlich ver-

stärkter Angriff eintritt. Diese Wirkung hat ihre Ursache darin, dass bei dem durch Protonen hervorgerufenen kathodischen Angriff die angegriffenen Stellen durch einen anodischen Inhibitor nicht vollständig, sondern nur teilweise bedeckt werden. Dadurch wird die auf die Fläche bezogene Korrosion intensiviert, und es kommt zur gefürchteten Erscheinung des Lochfrasses. Die alkalischen Passivierungsmittel werden deshalb auch noch als "gefährliche Inhibitoren" bezeichnet. Alkalicarbonate und -Phosphate zeigen zwar die gleiche Wirkung, doch wird die Gefahr des Ueberschreitens der kritischen OH^-- Konzentration durch ihre Pufferwirkung sehr viel geringer. Da zudem Eisenphosphat schwerer löslich ist als Eisencarbonat, fiel die Wahl des zu verwendenden Inhibitors auf Phosphat. Anstelle eines Alkaliphosphats wurde $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ benutzt. Dies geschah deshalb, weil bedingt durch den grossen Ueberschuss der Schmelze an $ZnCl_2$ beim Zusatz eines Alkaliphosphats eine doppelte Umsetzung gemäss folgender Gleichung zu erwarten ist:

$$2Na_3PO_4 + 3ZnCl_2 \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2 + 6NaCl \qquad VII$$

Durch diese Reaktion würde die eutektische Zusammensetzung des Gemischs verändert und damit der Schmelzpunkt erhöht.

Ausserdem hat $Zn_3(PO_4)_2$ den Vorteil, dass es auf der Oberfläche des Metalls eine festhaftende kristalline Schicht aus $Zn_2Fe(PO_4)_2$ bilden kann [25] . Diese verhindert einen

Wechsel der Oxydationsstufe von Fe^{II} zu Fe^{III} durch den in der Schmelze immer enthaltenen Restsauerstoff, eine Reaktion, die zu unerwünschten Volumenänderungen der anhaftenden Schicht führen kann.

Messung der Korrosion.

Zur Untersuchung der Korrosivität der reinen Schmelze $ZnCl_2$- KCl - NaCl sowie jener mit Zusatz von $Zn_3(PO_4)_2$ wurden verschiedene Stahlsorten während 48 bzw. 96 Stundem dem Einfluss der Schmelzen ausgesetzt. Durch Bestimmung der Oberflächen und der Gewichtsabnahmen der Proben während der Dauer des Versuchs wurde der Abtrag in mm/Monat bestimmt. Durch Analysen der Zusammensetzung der Schichten, die auf den Stahlproben während der Immersionszeit entstanden waren, wurde auf die Art der Korrosion geschlossen. Mikrofotografie und Metallschliffe ergänzten die Aussagen der Analysen.

Auswahl der Stahlsorten.

Die Auswahl der Stahlsorten, deren Verhalten in den verschiedenen Schmelzen untersucht wurde, erfolgte so, dass ein möglichst repräsentativer Querschnitt der vielen handelsüblichen Stahllegierungen erhalten wurde. Es wurden untersucht: Unlegiertes Kesselblech H1, nichtstabilisierter und stabilisierter warmfester Stahl 15Mo3 und 13CrMo44 sowie nichtstabilisierter hochlegierter Edelstahl 4301. Auf die Untersuchung von stabilisiertem

Edelstahl und von Nickellegierungen wie Inconel wurde verzichtet, da Vorversuche ergeben hatten, dass diese Legierungen durch die Zinkchloridschmelze nicht merklich korrodiert werden.

Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der untersuchten Stähle an. Die Werte sind der Dechema - Werkstofftabelle [26] und dem Stahlschlüssel [27] entnommen.

	C%	Si%	Mn%	Cr%	Mo%	Ni%	Dichte
Kesselbl. H1	≤ 0.16	---	≥ 0.4	max. 0.3	---	---	7.864
15Mo3	0.12-0.2	0.15-0.35	0.5-0.7		0.25-0.35	---	7.859
13CrMo44	0.10-0.18	0.15-0.35	0.4-0.7	0.7-1.0	0.40-0.50	---	7.856
4301	≤ 0.07	≤ 1.0	≤ 2.0	18	---	10.0	7.916

Tabelle 8

Berechnung des Abtrags.

Die Berechnung des Abtrags in mm/Monat aus den Messwerten erfolgte nach Perry [28] . Der Abtrag C in mm/Mon ist demnach bestimmt durch:

$$C = \frac{720\ W}{\varrho \cdot F \cdot t} \qquad (4)$$

In dieser Formel bedeutet 720 der Umrechnungsfaktor auf einen Monat, W die Gewichtsabnahme während des Versuchs in g, ϱ die Dichte des Stahls in g/cm^3 , F die Oberfläche in mm^2 und t die Immersionszeit in h.

Die Bestimmung der Flächen F erfolgte bei Blechabschnitten nach der Formel:

$$F = 2(L B + L D + B D) \qquad (5a)$$

die der Rohrabschnitte nach:

$$F = 2(\bar{b} L + \bar{b} D + L D) \qquad (5b)$$

Hierin bedeutet L die Länge, B die Breite und D die Dicke des Probestücks. $\bar{b}$ entspricht der mittleren Bogenlänge des Rohrabschnitts.

$$\bar{b} = \frac{\pi \cdot \alpha}{180} (r_a - \frac{D}{2}) \qquad (6)$$

Hierbei entspricht α dem Schnittwinkel, r_a dem Aussendurchmesser der Rohre in mm.

Einsetzen in Gleichung 5b ergibt:

$$F = 2\left[\frac{\pi \cdot \alpha}{180}(r_a - \frac{D}{2})L + \frac{\pi \cdot \alpha}{180}(r_a - \frac{D}{2})D + LD\right] \qquad (8)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 5 und 8 in Gleichung 4 erhält man:

$$C = \frac{720\ W}{2(LB + LD + BD)t\varrho} \qquad (9a)$$

$$C = \frac{720W}{2\left[\frac{\pi\alpha}{180}(r_a - \frac{D}{2})L + \frac{\pi\alpha}{180}(r_a - \frac{D}{2})D + LD\right]t\varrho} \qquad (9b)$$

Die Werte für die Dichte wurden der Literatur entnommen.

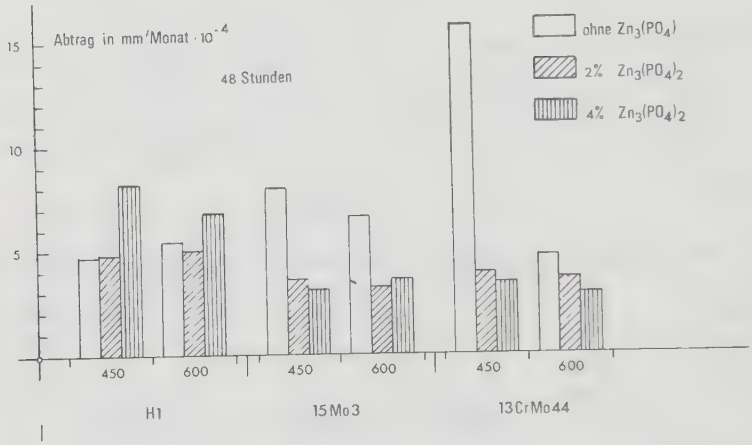
Ergebnisse.

Die aus den Experimenten erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

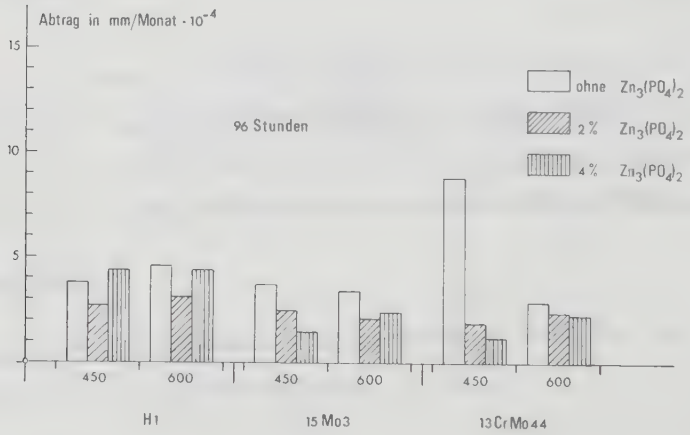
		450°C		600°C	
		48h	96h	48h	96h
Metall	% $Zn_3(PO_4)_2$	C x 10^{-4} mm/Mon.	C 10^{-4} mm/Mon.	C 10^{-4} mm/Mon.	C 10^{-4} mm/Mon.
H1	0	4.69	3.81	5.39	4.60
	2	4.80	2.66	5.05	3.07
	4	8.19	4.37	6.81	4.43
15Mo3	0	8.00	3.86	6.56	3.64
	2	3.62	2.54	3.22	2.12
	4	3.12	1.48	3.56	2.38
13CrMo44	0	15.66	8.76	4.66	2.86
	2	3.92	1.19	3.62	2.36
	4	3.38	1.16	2.94	2.30
4301	0	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$0.5\ 10^{-3}$	$7.5\ 10^{-3}$	$7.1\ 10^{-3}$
	2	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.65 10^{-3}$	--	--
	4	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$4.8\ 10^{-3}$	--	--

Tabelle 9

Um die Verhältnisse deutlicher zu machen, werden die gemessenen Korrosionsraten in einem Säulendiagramm aufgetragen. Die beim Edelstahl 4301 erhaltenen Werte werden in diesem Diagramm nicht erfasst, da sie zu klein sind.



Figur 7a: Korrosionsraten nach 48-stündiger Immersion.



Figur 7b: Korrosionsraten nach 96-stündiger Immersion.

Das Diagramm zeigt, dass die Korrosion bei allen Proben nach 96 Stunden kleiner ist als nach 48 Stunden. Dies trifft auch für jene Proben zu, die in Schmelzen ohne Phosphatzusatz eingetaucht waren. Daraus darf zunächst einmal geschlossen werden, dass es sich bei der Korrosion durch die Schmelze um einen schichtbildenden Vorgang handelt, da vorher gezeigt werden konnte (Tab.7), dass auch die Zeit von 96 Stunden nicht ausreicht, um aus der Schmelze durch Erhitzen alle HCl auszutreiben; die Korrosion durch die Salzsäure müsste jedoch bis zum völligen Entweichen derselben fortschreiten. Das aus dem Diagramm gewonnene Bild täuscht aber insofern, als einige Proben keinen Flächenabtrag, sondern Lochfrassbefall aufweisen. Die folgenden Abbildungen sollen die, bei den einzelnen Proben typischen Korrosionserscheinungen verdeutlichen.

Kesselblech Hl.

Das Kesselblech Hl wies nach der Immersion in der Schmeze fast immer einen gleichmässigen Flächenabtrag auf. Eine Ausnahme bildeten die bei 450° ohne Phosphatzusatz getesteten Proben, welche Lochfrassbefall zeigten (Abb. 1).

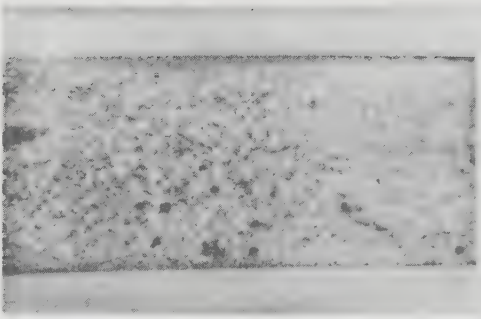


Abbildung 1

Dieser Befund ist der Tatsache zuzuschreiben, dass diese Proben vor ihrer Verwendung zur Entfernung der Walzhaut sandgestrahlt wurden. Hierbei waren durch im Sandstrahl enthaltene Metallpartikel auf der Oberfläche kathodische Stellen entstanden, an welchen durch Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung der Korrosionsangriff erleichtert wurde.

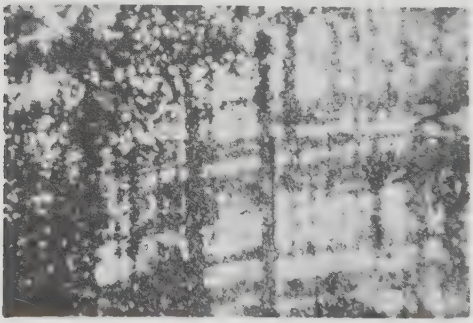


Abbildung 2

Abbildung 2 zeigt das Blech nach 96-stündiger Immersion in der Schmelze ohne Phosphatzusatz bei 600°. Man erkennt in der Vergrösserung deutlich die starke Aufrauhung der Oberfläche, kann aber keinen Lochfrass feststellen.

Abbildung 3 zeigt, dass bei 2 proz. Phosphatzusatz die Oberflächenaufrauhung zurückgegangen ist. Die von der Vorbehandlung herrührenden Frässpuren sind noch zu erkennen.

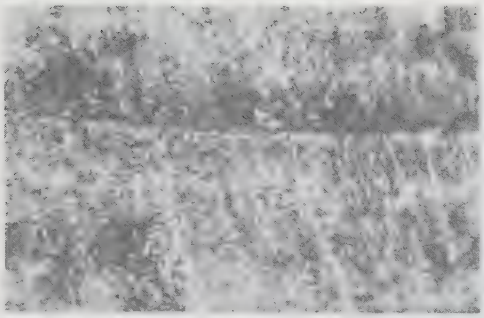


Abbildung 3

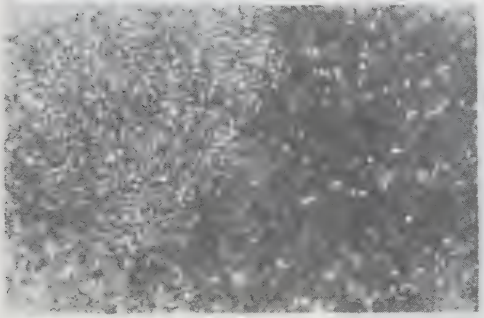


Abbildung 4

Abbildung 4 verdeutlicht, dass nach 4 proz. Phosphatzusatz zur Schmelze auf dem Blech eine schwarze, relativ gut haftende Schicht entsteht, unter der gleichmässiger Flächenabtrag zu beobachten ist.

Warmfester Stahl 15 Mo 3.

Abbildung 5

Abbildung 6

Abbildungen 5 und 6 zeigen den Stahl 15Mo3 nach 48-stündigem Eintauchen in der Schmelze mit 2- bzw. 4- proz. Phosphatzusatz bei 450°. Deutlich erkennt man eine festhaftende, gleichmässige Schicht, die nur durch Abschaben entfernt werden konnte, und die allen Proben dieses Stahls eigentümlich war.

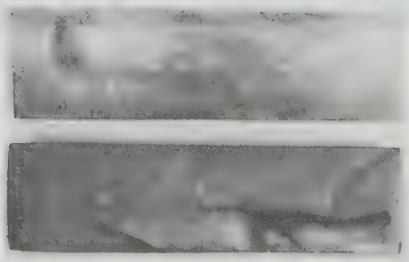


Abbildung 7

Abbildungen 7 und 8 zeigen den Stahl 15Mo3 nach 48-stündigem Eintauchen in die Schmelze ohne Phosphatzusatz bei 600°. Die Proben weisen gleichmässigen Flächenabtrag ohne Schichtbildung auf.

Abbildung 8

Ein besonders schönes Beispiel vom beginnenden Lochfrassbefall an diesem Stahl nach 96-stündiger Immersion bei 600° ohne Zusatz von Phosphat zeigt Abbildung 9.

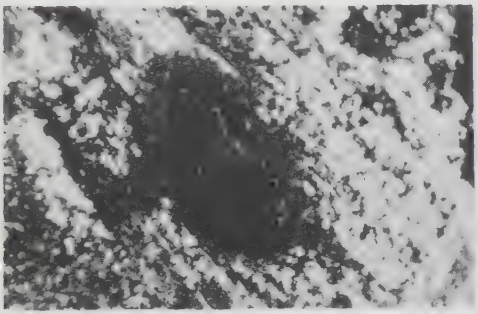


Abbildung 9

Bei den Korrosionstesten mit Phosphatzusatz von 2- bzw. 4% ändert sich das Bild. Die Proben weisen schon nach 48-stündigem Eintauchen starken Lochfrassbefall auf (Abb. 10 und 11), der nach 96 Stunden noch verstärkt war(Abb.12 und 13).

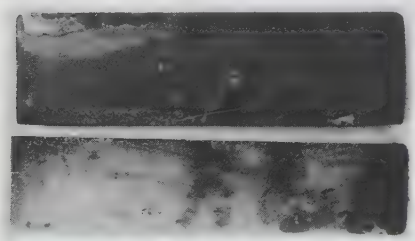


Abbildung 10

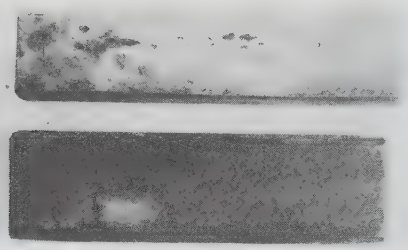


Abbildung 11

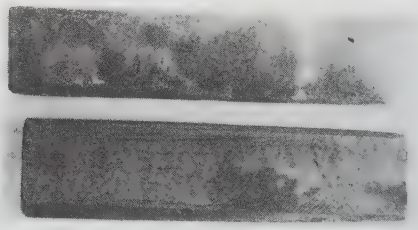


Abbildung 12

Stabilisierter warmfester Stahl 13 Cr Mo 44.

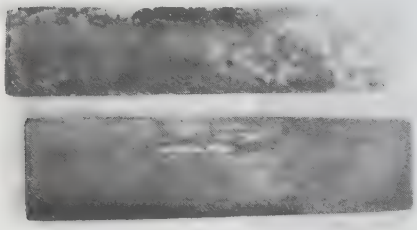


Abbildung 13

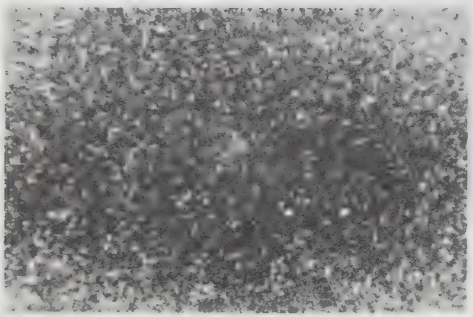


Abbildung 14

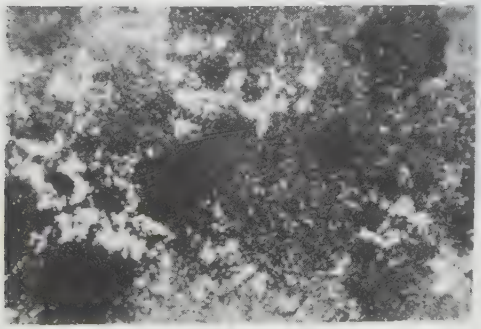


Abbildung 15

Abbildung 14 gibt die gleichmässige schwarze Schichtbildung wieder, die alle Proben von 13CrMo44 nach dem Eintauchen in die 450° heisse Schmelze mit und ohne Phosphatzusatz aufwiesen. Bei 600° tritt Lochfrassbefall nach 96-stündigem Eintauchen in die Schmelze ohne Phosphatzusatz auf (Abb. 15), Dieser wird durch Zusatz von 4% Phosphat zur Schmelze verstärkt (Abb. 16. 17 und 18).

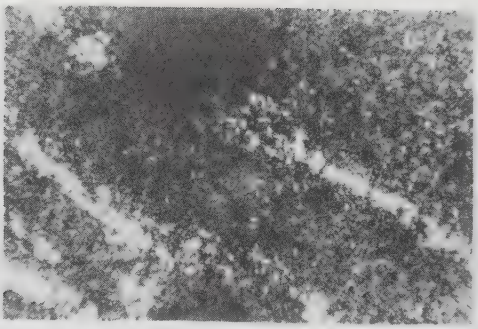


Abbildung 16

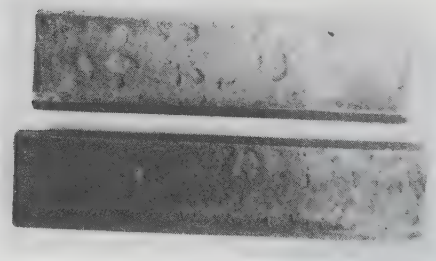


Abbildung 17

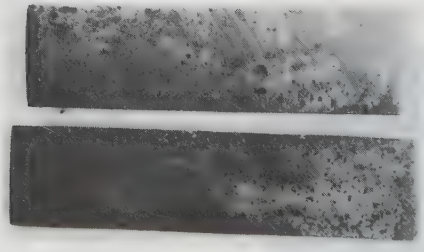


Abbildung 18

Deutung des Korrosionsmechanismus.

Aus den beobachteten, oben beschriebenen Korrosionserscheinungen und den Analysen der Oberflächenfilme soll im folgenden versucht werden, Anhaltspunkte für den Mechanismus des Angriffs, den die Schmelze $ZnCl_2$- KCl - NaCl auf Stahl ausübt zu gewinnen. Die folgende Tabelle fasst die durchschnittliche Zusammensetzung der Schmelzen nach den Korrosionsversuchen zusammen. Nach Bestimmung der Ionen Zn^{2+}, K^+, Na^+, Cl^- und PO_4^{3-} ergab sich eine Differenz zwischen gefundenen Kationen- und Anionenäquivalenten, wobei fast immer die Kationen überwogen. Diese Differenzen konnten durch die Bildung von $Zn(OH)_2$ in der Schmelze erklärt werden. Es ergaben sich aus diesen Berechnungen Gehalte an $Zn(OH)_2$ von 3.4 - 5.9 % $Zn(OH)_2$ in den Schmelzen und 40.0 - 56.5 % in den Schichten auf den Metalloberflächen. Dieser Befund konnte in 44 von insgesamt 48 Analysen den scheinbar zu hohen Zinkgehalt erklären. Es konnte allerdings nicht angegeben werden, inwieweit das gefundene $Zn(OH)_2$ entwässert ist, da sich die Molverhältnisse von Zn^{2+} zu OH^- in $Zn(OH)_2$ und $Zn_2O(OH)_2$ nur sehr wenig unterscheiden.

$Zn_3(PO_4)_2$	$\%ZnCl_2$	%KCl	%NaCl	$\%Zn_3(PO_4)_2$	$\%Zn(OH)_2$
0%	67.1	15.8	13.2	0	3.9
2%	70.0	15.4	10.5	0.74	3.4
4%	68.6	15.1	10.4	1.30	4.5
0%	66.6	16.4	11.1	0	5.8
2%	65.6	17.4	11.0	1.20	4.7
4%	67.0	15.6	11.0	0.65	5.9

Tab.10

Zum Vergleich mit diesen Werten werden in der nächsten Tabelle die durchschnittlichen Zusammensetzungen der Oberflächenfilme auf den Korrosionsproben wiedergegeben.

t	$\%PO_4^{3-}$	Metall	$\%ZnCl_2$	%KCl	%NaCl	$\%Zn_3(PO_4)_2$	$\%Zn(OH)_2$
48	2	H 1	42.4	9.6	6.1	1.1	40.8
96			35.7	8.2	3.2	1.0	51.2
48	2	15Mo3	41.1	10.3	6.8	1.1	40.8
96			37.0	9.3	7.3	1.0	46.4
48	2	13CrMo44	49.6	4.0	1.1	1.1	40.2
96			45.1	8.1	5.4	1.3	40.0
48	4	H 1	38.5	8.0	5.6	2.0	45.8
96			34.7	7.2	6.0	2.0	50.0
48	4	15Mo3	33.0	7.0	4.8	1.5	53.7
96			30.5	6.8	5.1	1.2	56.5
48	4	13CrMo44	47.1	4.4	2.9	2.3	43.2
96			32.3	7.2	4.8	4.5	51.2

Tab. 11

Die beim Aufschmelzen und Erhitzen des Gemischs ablaufenden Reaktionen lassen sich in die Gleichungen fassen:

$$ZnCl_2 \cdot aq \longrightarrow ZnCl_2 + H_2O \qquad \text{VIII}$$

$$2ZnCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Zn(OH)_2 + 2HCl \qquad \text{IX}$$

$$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + 2ZnCl_2 \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2 + 2Zn(OH)_2 + 2HCl \qquad \text{X}$$

$$Zn_3(PO_4)_2 + 3HCl \longrightarrow 3ZnCl_2 + H_3PO_4 \qquad \text{XI}$$

Bringt man ein Stahlblech in die Schmelze, so werden die Protonen der freigesetzten HCl an den kathodischen Stellen seiner Oberfläche entladen gemäss

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \qquad \text{XII}$$

An den anodischen Stellen wird das Metall oxydiert nach

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e \qquad \text{XIII}$$

Diese beiden Teilreaktionen können praktisch an ein und derselben Stelle ablaufen. Durch die Reaktion der Protonen wird an diesen Stellen eine Anreicherung von $Zn(OH)_2$ stattfinden, indem die aus der Hydrolyse stammende Salzsäure bei der Reaktion verbraucht wird und an dieser Stelle eine Verarmung an HCl eintritt. Das Hydrolysengleichgewicht (IX) wird dadurch nach rechts verschoben. Gleichzeitig mit dem Protonenangriff an den kathodischen Stellen wird durch das in der Schmelze noch enthaltene Wasser und den Restsauerstoff an der Kathode folgende Reaktion eintreten:

$$\tfrac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^- \qquad \text{XIV}$$

wobei an der Anode ebenfalls Fe zu Fe^{II} oxydiert wird. Eine Verlangsamung der Korrosionsreaktion wird dann eintreten, wenn:

a. Genügend Hydroxidionen vorhanden sind, dass sie unter Bildung von H_2O die angreifenden Protonen abfangen können.

b. Wenn Hydroxid- und Fe^{2+}- Ionen zusammentreffen. Es wird dann $Fe(OH)_2$ gebildet, das, wenn genügend Sauerstoff vorhanden ist, zu $Fe_2O_3 \cdot aq$ aufoxydiert wird.

Da in der Phasengrenzschicht Schmelze - Blech ein grosser Ueberschuss an Zn^{2+}- Ionen vorliegt, ist die Wahrscheinlichkeit gross, dass diese die Rolle von Fe^{2+} übernehmen und eine Schutzschicht aus $Zn(OH)_2$ aufgebaut wird. Da letztere durch die Salzsäure gelöst werden kann, wird sich zwischen der Sauerstoffkorrosion und dem Protonenangriff eine Wechselbeziehung aufbauen. Weil bei der chemischen Korrosion Anode und Kathode zusammenfallen, wird nach Auflösung der durch die Sauerstoffkorrosion gebildeten kathodischen Schicht ein stärkerer Sauerstoffangriff erfolgen. Diese Reaktionsfolge führt zu einem dynamischen Gleichgewicht zwischen chemischer und elektrochemischer Korrosionsreaktion, wodurch bei den Stählen ein gleichmässiger Flächenangriff eintritt. Dieses System kann nur wirksam sein, solange bei den entsprechenden Temperaturen genügend Restsauerstoff oder HCl in der

Schmelze vorhanden ist, um die Wechselwirkung aufrecht zu erhalten. Ist dies nicht mehr der Fall, wird der beschriebene Mechanismus durch einen zweiten ersetzt. Nach dem Verdampfen des Wassers (und damit der Salzsäure) aus der Schmelze wird die auf der Oberfläche des Metalls abgelagerte Schicht von $Zn(OH)_2$ entwässert werden entsprechend:

$$2Zn(OH)_2 \longrightarrow Zn_2O(OH)_2 + H_2O \qquad XV$$

$$Zn_2O(OH)_2 \longrightarrow 2ZnO + H_2O \qquad XVI$$

Durch die Entwässerung wird die schützende Oxidschicht an vielen Stellen zerstört, wodurch kleine anodische Stellen entstehen. Die Stromdichte nimmt an diesen Stellen sehr hohe Werte an, und die gesamte korrosive Wirkung konzentriert sich auf die freigelegte Oberfläche; es entsteht Lochfrass. Die Entwässerung von $Zn(OH)_2$ ist eine Funktion der Temperatur und der Befund zeigt auch, dass die Stähle, die bei 450° in die Schmelze getaucht wurden einen gleichmässigen Abtrag erlitten, nach Behandlung in der gleichen Schmelze bei 600° jedoch starken Lochfrassbefall aufwiesen.

Von Interesse ist noch die Rolle, die das zugesetzte Zinkphosphat bei der Verstärkung des Lochfrasses spielt. Der in den Deckschichten festgestellte Gehalt an Phosphat unterscheidet sich nur wenig von dem der Schmelze, d. h., dass er aus der beim Entfernen der Deckschicht noch anhaftenden Schmelze stammt. Die Deckschicht selbst enthielt kein Phosphat.

Da eventuell gebildete Eisenphosphate in der Schmelze eher schlechter löslich sind als $Zn(OH)_2$, kann das Fehlen von Phosphat in der Deckschicht nicht mit der Löslichkeit begründet werden. Man muss vielmehr annehmen, dass es auf Grund der sauren Reaktion der Schmelze garnicht zur Ausbildung von Eisentertiärphosphaten kommen kann, sondern dass nur Hydrogenphosphate gebildet werden. Diese sind jedoch nicht mehr in der Lage, auf Eisen eine unlösliche Schutzschicht zu bilden.
Die aus Figur 6 ersichtliche korrosionsverbessernde Wirkung des Phosphatzusatzes besteht nur darin, dass HCl das zugesetzte Phosphat protoniert unter Bildung von H_3PO_4, wodurch die Konzentration an HCl abnimmt. Die aus der Protolyse stammende Phosphorsäure greift Eisen viel weniger an und ist vor allen nicht mehr in der Lage, die gebildete Schutzschicht aus $Zn(OH)_2$ aufzulösen. Durch eine grössere Beimischung an Zinkphosphat wird aber die Wechselwirkung zwischen chemischer und elektrochemischer Korrosion früher gestört, wodurch stärkere Sauerstoffkorrosion eintritt, die einen höheren Flächenabtrag bewirkt. Diese Tatsache wird ebenfalls in Figur 6 am Beispiel der Korrosion des Kesselblechs Hl verdeutlicht.

Metallographische Untersuchungen,

Um den Charakter der auf den warmfesten Stählen bei 450° gebildeten Deckschichten zu untersuchen wurden Metallschlif-

hergestellt und diese unter dem Mikroskop untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Metallüberzug aus zwei Schichten besteht. Der Innere (graue) ist in den Grenzen des Metallgefüges fest verankert (Abb. 19).

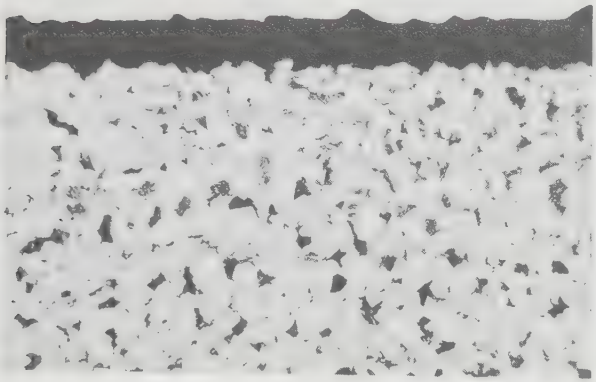


Abb.19 Vergr: 1 : 200

Auf der inneren Schicht sitzt eine zweite Schicht, die schwarz ist.

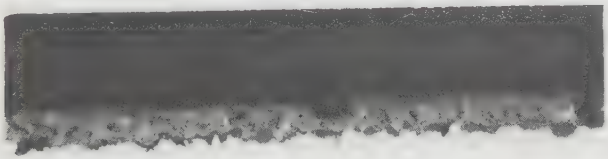
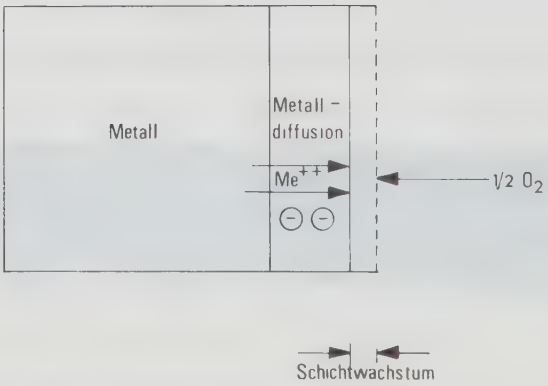


Abb. 20 Vergr. 1 : 200

Dieses Phänomen kann folgendermassen interpretiert werden: Bei der inneren, grauen Schicht handelt es sich um die primär gebildete Passivierungsschicht aus Zinkhydroxid. Die äussere, schwarze Schicht besteht aus Fe_3O_4 und ist im Wachstum begriffen. Dieses hat man sich so vorzustellen: Die primär gebildete Schicht aus $Zn(OH)_2$ verhindert den freien Zutritt von Sauerstoff an die Metalloberfläche. Durch Störungen im Gitteraufbau dieser Schicht können Metallionen über Gitterleerstellen, Austauschgitterplätze oder zwischen den einzelnen Gitterbausteinen hindurch durch die innere Schicht diffundieren. Die Metallionen gelangen an die Phasengrenzschicht Deckschicht/Schmelze und bauen dort mit Restsauerstoff weitere Schichtenauf.



Bei den metallographisch untersuchten Stählen handelt es sich um 15Mo3 nach Eintauchen in die Schmelze bei

450°. Wie aus den Versuchen zur Ermittlung der HCl - Entwicklung (Seite 19ff.) hervorgeht, ist die HCl - Entwicklung bei 450° nach 96 Stunden weitgehend abgeklungen, während die Schmelze noch relativ viel Wasser enthält. Der soeben beschriebene Verzunderungsmechanismus ist also möglich.

Der Aufbau der Schicht ist ein Hinweis auf die Richtigkeit des beschriebenen Mechanismus, nach dem zuerst eine Wechselwirkung zwischen chemischer und elektrochemischer Reaktion eintritt, durch die eine passivierend wirkende Schicht von $Zn(OH)_2$ aufgebaut wird.

Die durchschnittliche Dicke der gesamten Schicht beträgt 46 μ, die dickste gemessene Stelle betrug 87.5 μ, die dünnste 35 μ.

Thermountersuchungen des Systems $ZnCl_2$- KCl - NaCl nach Zusatz von $Zn_3(PO_4)_2\ 4H_2O$.

Zur Untersuchung der Aenderungen im Schmelz- bzw. Erstarrungsverhalten des Systems $ZnCl_2$- KCl - NaCl durch Zumischung von $Zn_3(PO_4)_2\ 4H_2O$ als Passivierungsmittel wurden Thermoanalysen durchgeführt. Hierzu wurden zwei Systemen, nämlich $ZnCl_2$- KCl - NaCl der Zusammensetzung 85 - 10 - 5 % und 75 - 15 - 10 % (Eutektikum) wechselnde Mengen $Zn_3(PO_4)_2$ zugemischt und die Abkühlungskurven in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Den Schmelzen wurden Proben entnommen und deren Gehalt an K^+, Na^+, Zn^{2+}, Cl^- sowie PO_4^{3-}- Ionen bestimmt. Aus dem Verhältnis der erhaltenen Werte wurde auf die reale Zusammensetzung des Gemischs geschlossen, da durch die Hygroskopizität des Zinkchlorids eine genaue Einwaage nicht möglich ist.

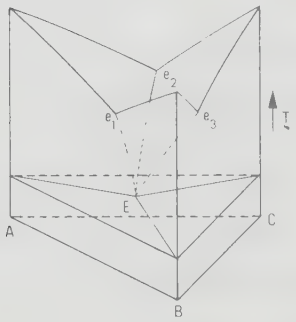
Darstellung und Auswertung der Abkühlungskurven.

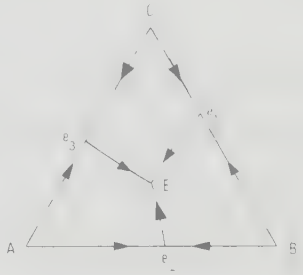
Die Abkühlungskurven wurden in einem Ofen mit Hilfe eines Thermoelementes gemessen, dessen thermoelektrische Spannung einem Voltmeter zugeführt wurde. Die durch den Schreiber des Registriergerätes erhaltenen mV - Werte wurden mit Hilfe einer Eichkurve auf ^oC umgeeicht. In diesen Abkühlungs - Zeit - Diagrammen entsprechen die Haltepunkte der Erstarrungstemperatur.

Figur 8: Abkühlungskurven

Da die Erwartung, den [illegible] nicht genau [illegible] konnten und mit der wechselnden Menge an $ZnCl_2$ bei gleichem Schmelzenvolumen sich die Zusammensetzung der Schmelze ändert, wurden die gemessenen Erstarrungspunkte korrigiert. Hierzu wurden folgende Ueberlegungen angestellt. Betrachtet man ganz allgemein ein ternäres System, bei dem die drei geschmolzenen Salze entweder das gleiche Kation oder Anion besitzen, so wird die prozentuale Zusammensetzung auf einem gleichseitigen Dreieck aufgetragen, und ein senkrechtes, dreikantiges Prisma gibt die Verhältnisse zwischen Zusammensetzung und Temperatur wieder (Figur 9a). Die senkrechten Flächen des Prismas entsprechen den drei binären Phasengemischen. Im additiven, ternären System hat jeder Festkörper seinen eigenen Erstarrungspunkt. Die Verbindungslinie dieser Punkte in das Innere des Prismas entsprechen den Liquiduslinien einer mit zwei Festkörpern gesättigten Flüssigkeit. Die drei Linien schneiden sich beim Temperaturminimum der ternären Liquiduslinie - dem Eutektikum E -,

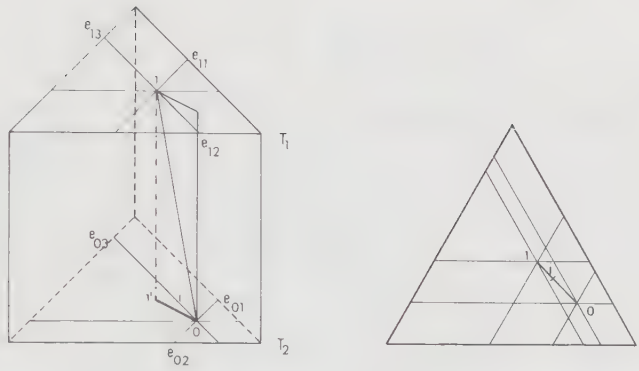
an dem die Flüssigkeit der Zusammensetzung E mit allen drei Festkörpern gesättigt ist. Die meist abgebildeten Darstellungen ternärer Systeme bestehen aus isothermen Schnitten durch das Prisma an den interessanten Punkten (Fig. 9 a und b.)





Figur 9 a. b.

Die Berichtigung der Erstarrungspunkte geht von dieser Darstellung ternärer Systeme aus. Figur10a zeigt ein solches dreikantiges Prisma, dessen Stirnflächen isothermen Schnitten entsprechen.



Figur 10 a. b.

Punkt O auf der Stirnfläche T_1 entspricht dabei der Zusammensetzung Z_1, während Punkt 1 auf der Stirnfläche T_2 der Zusammensetzung Z_2 entspricht. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Linien aller Zusammensetzungen e_{11}, e_{12} und e_{13} sich auf der Verbindungsgeraden der Punkte O (Zusammensetzung e_{11}, e_{12} und e_{13}) und 1 (Zusammensetzung e_{01}, e_{02} und e_{03}, schneiden. Dies ist nur annähernd richtig, wenn entweder der Temperaturunterschied T sehr klein oder die Zusammensetzung Z_i nur wenig von der Zusammensetzung des Eutektikums Z_0 abweicht. Ist diese Voraussetzung gegeben, so kann auf der Geraden $\overline{O1}$ in der Projektion (Figur10 b) für jeden Punkt i, welcher der Zusammensetzung Z_i entspricht die dazugehörige Erstarrungstemperatur T_i durch Ermittelung der bestimmenden Grössen der

Geraden $\overline{OI}$ gefunden werden. Dies geschieht auf folgende Weise:

$$\Delta T = f'(i) \tag{10}$$

$$T_i = f(i) \overset{!}{\cong} -mi + c \tag{11}$$

$$T_1 = c \tag{12}$$

$$T_2 = m \cdot 1 - c \tag{13}$$

$$m = (T_2 + c) \tag{14}$$

$$T_i = -(T_2 + c) \cdot i + T_1 \tag{15}$$

$$T_i = (-T_2 - T_1) \cdot i + T_1 \tag{16}$$

$$T_i = -\Delta T \cdot i + T_1 \tag{17}$$

In diese Gleichung wurden zur Ermittelung des angenäherten Erstarrungspunktes folgende, aus den Experimenten gefundene Werte eingesetzt:

$T_1 = 197.5$ = gemessene Erstarrungstemperatur des Gemischs in der Zusammensetzung 73.3% $ZnCl_2$, 16.3% KCl und 10.4% NaCl.

$T_2 = 171.0$ = Punkt, an dem die Erstarrungskurve die Soliduslinie bei der Zusammensetzung 84.0% $ZnCl_2$, 10.1% KCl und 5.8% NaCl erreicht.

$\Delta T = T_1 - T_2 = 26.5^{\circ}$.

$$i = \frac{\text{Gemessene Länge L zwischen Punkt O und i}}{\text{Einheitslänge EL = Strecke Ol}}$$

i entspricht jeweils einer aus den Analysen erhaltenen Zusammensetzung.

Durch Einsetzen in Gleichung 17 erhält man Gleichung 18a:

$$T_{ber.} = -26.5 \frac{L}{EL} + 197.5 \qquad 18a$$

Nach Berechnung durch Einsetzen der gemessenen Werte für L wurde folgende Tabelle erhalten:

%$ZnCl_2$	%KCl	%NaCl	T_E gem	T_E ber	%PO_4^{3-}
73.3	16.3	10.3	197.5		
84.0	10.1	5.8	171.0		
72.4	17.0	10.6	199	199.6	1.8
73.9	16.0	10.1	193	196.0	2.3
72.6	16.5	10.9	194	199.1	3.7
74.3	15.4	10.3	190.5	194.9	3.9
71.5	17.3	11.2	190	202.1	7.3
75.0	15.0	10.0		193.2	

Tab.12

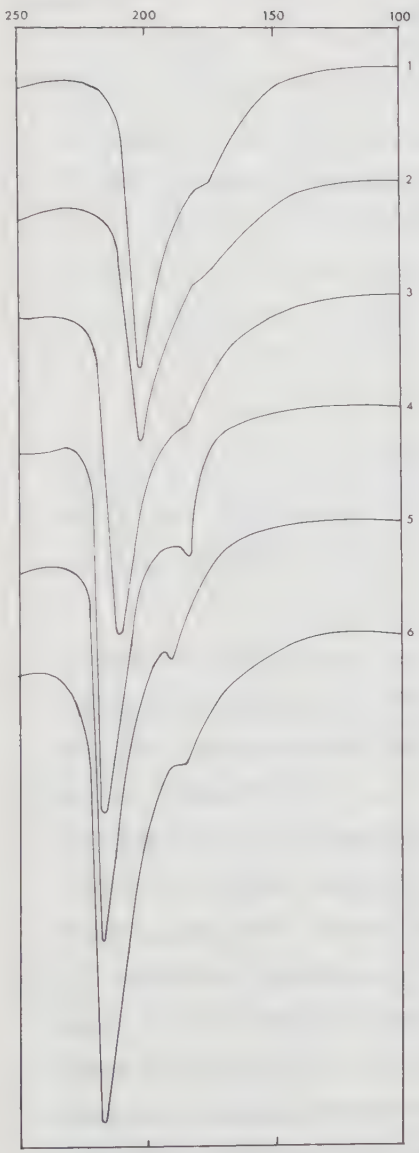
Der in Tabelle 12 angegebene Wert von 7.3% Zinkphosphat liegt zu hoch, da die Löslichkeit bei der Temperatur von 400°, also in unserem Messbereich maximal 5% beträgt. Die Ursache für diesen Fehler dürfte in der Probenentnahme liegen.

Die Abweichungen zwischen gemessenem und berechneten Werten gegen den Gehalt an Zinkphosphat aufgetragen ergeben im Bereich zwischen 1.75 und 4.5 % $Zn_3(PO_4)_2$ eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes von maximal 5.5°. Im Bereich unter- und oberhalb der angegebenen Prozentzahlen wird

der Erstarrungspunkt erhöht. Die Werte werden als Schätzwerte angegeben, da die Messgenauigkeit der für die Bestimmung des Erstarrungspunktes verwendeten Apparatur $\pm 2^{o}$ betrug.

Bestimmung der Schmelzpunkte.

Die herkömmlichen visuellen Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes konnten bei dem Gemisch $ZnCl_2$ - KCl - NaCl nicht angewendet werden, da sowohl bei der Taupunktsmethode von Rheinbold [29, 30, 31] als auch bei der von Kofler [32] beschriebenen Mikrobestimmung die benötigten Substanzmengen so klein sind, dass das im Gemisch enthaltene $ZnCl_2$ durch Luftfeuchtigkeit fast augenblicklich hydrolysiert wird, wodurch eine Messung unmöglich wird. Eine Bestimmung der Schmelzpunkte durch Bestimmung der Halte in Aufheiz-Zeit - Kurven war ebenfalls nicht möglich, da die zur Verfügung stehende Apparatur, mit der auch die Abkühlungs - Zeit - Kurven aufgenommen worden waren, nicht mit gleichbleibender Geschwindigkeit aufgeheizt werden konnte. Darum wurde zur Bestimmung der Schmelzpunkte die Methode der Thermo - Diffentialanalyse (DTA) benutzt. Bei dieser Methode wird der Schmelzpunkt durch Bestimmung der Temperatur, bei welcher der negative Energiepeak entsteht, ermittelt, indem man die zu messende Substanz langsam aufheizt und die Erwärmungskurve mit der Aufheizkurve einer Referenzsubstanz (Al_2O_3) vergleicht, welche im entsprechenden Messbereich keinen Temperatureffekt zeigt.



Die in den erhaltenen DTA - Diagrammen Figur 11 durch die Bestimmung der Peaks erhaltenen Werte, wurden ebenfalls dem oben beschriebenen Näherungsverfahren unterworfen. Hierzu wurden in Gleichung 17 folgende Werte eingesetzt:

$T_1 = 215.4^{\circ}$ = Smp. des Gemischs aus 67.1% $ZnCl_2$, 19.2% KCl und 13.7% NaCl.

$T_2 = 183.5^{\circ}$ = Sinterpunkt des Gemischs aus 83.7% $ZnCl_2$, 10.8% KCl und 5.5% NaCl.

$\Delta T = 14.3^{\circ}$

Durch Einsetzen in Gleichung 17 ergibt sich Gleichung 18b:

Figur 11: Differential-thermodiagramme.

$$T_{ber.} = -31.9\frac{L}{EL} + 215.4 \qquad 18b$$

Nach Ausrechnung der eingesetzten Werte ergibt sich folgende Tabelle:

%$ZnCl_2$	%KCl	%NaCl	T_S gem	T_S ber	%PO_4^{3-}
61.7	19.2	13.7	215.4		
83.7	10.8	5.5	183.5		
74.2	15.0	10.8	215.8	201.3	0.8
70.9	17.0	12.1	215.2	208.4	1.8
70.8	17.0	12.2	211.8	208.3	2.6
71.6	16.5	11.9	201.5	207.1	3.0
72.2	16.0	11.7	202.9	205.8	3.9
75.0	15.0	10.0		200.4	

Tab:13

Da die Apparategenauigkeit nicht bekannt ist, kann über eine Aenderung des Schmelzpunktes durch Phosphatzusatz nur eine qualitative Aussage gemacht werden. Es ist aber ersichtlich, dass im gleichen Zumischungsbereich von Zinkphosphat wie bei den Erstarrungsmessungen Schmelzpunktserniedrigungen auftreten. Sie betrugen maximal 5.5° bei 3% Phosphatzumischung. Aus den grossen Differenzen zwischen Erstarrungs- und Schmelzpunkt wurde geschlossen, dass das Zinkphosphat mit dem Eutektikum Mischkristalle bildet. Diese wären im Bereich zwischen 2.75- 4.5% Phosphatgehalt existent. Beimischungen bis zu 5% Zinkphosphat bewirken also nur kleine Aenderungen im Schmelz- und Erstarrungsverhalten des Eutektikums.

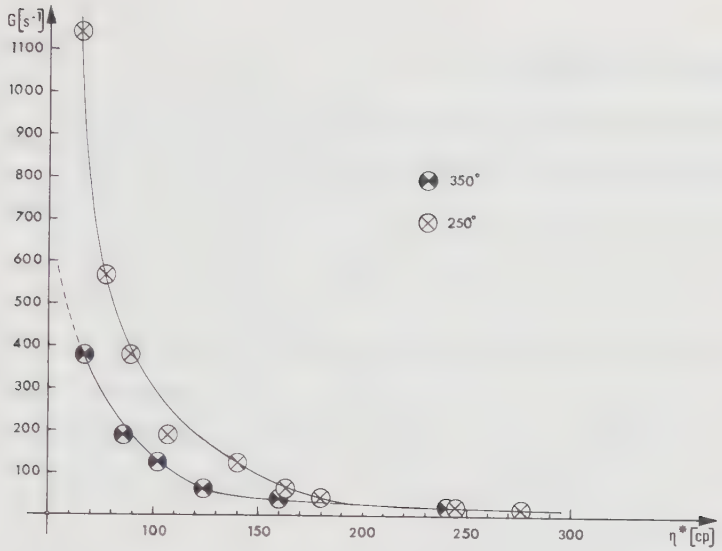
Messung der Viskosität.

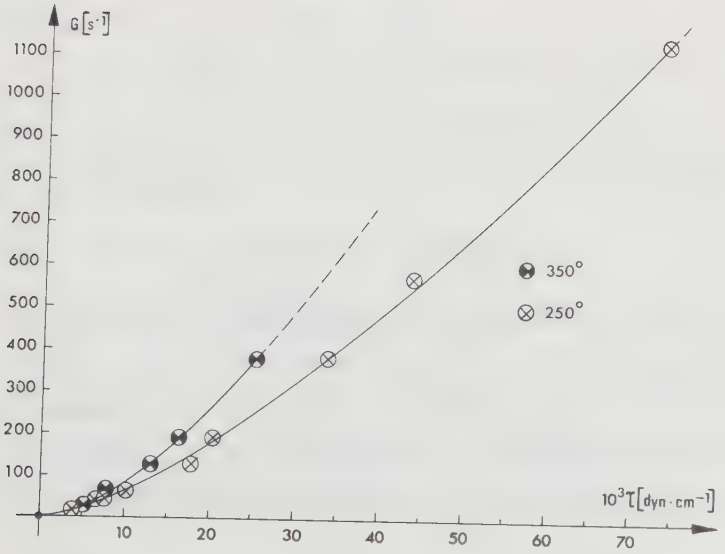
Da die Viskosität einer anorganischen Wärmeträgerflüssigkeit Einfluss auf den Bau und Betrieb eines Wärmeaustauschers ausübt (Rohrquerschnitt und Pumpendruck), ist sie von grossem Interesse.
Die Viskosität η ist definiert als Verhältnis von Schubspannung τ zum Geschwindigkeitsgradienten G, der auch als Schergefälle bezeichnet wird.

$$\eta = \frac{\tau}{G}$$

Mackenzie et al. [33] massen die Viskosität von reinem $ZnCl_2$, das äusserst zähflüssig ist. Ihren Messungen zufolge hat geschmolzenes $ZnCl_2$ bei 350° eine Viskosität von 1030 cp und bei 400° eine solche von 355 cp. Die Viskosität nimmt durch Zusatz von NaCl oder KCl zu geschmolzenem Zinkchlorid stark ab. Unseres Wissens nach wurden bis jetzt jedoch keine Viskositätsmessungen solcher Gemische durchgeführt.
Bei Dispersionen, Lösungen höherer Konzentrationen und Salzschmelzen ist das Verhältnis τ/G nicht mehr konstant, sondern eine Funktion der Viskosität, die sowohl von τ als auch von G abhängig sein kann. Die Viskosität wird dann als scheinbare Viskosität η^* bezeichnet. Flüssigkeiten, deren Fliessverhalten eine Funktion des Schergefälles ist, werden als Nicht - Newtonsche Flüssigkeiten bezeichnet. Nimmt die scheinbare Viskosität mit zunehmendem Scherge-

fälle ab, so handelt es sich um sogenannte strukturviskose Substanzen. W. Kuhn [34] erklärt ihr Verhalten damit, dass in konzentrierten Lösungen - als solche sind Salzschmelzen anzusehen - linear- oder netzartig gebaute Komplexe entstehen, die schon durch schwache Kräfte wieder zerstört werden können. Bereits die in rasch bewegten Flüssigkeiten auftretenden Strömungskräfte können ausreichen. Die Zerstörung der Assoziate äussert sich in der scheinbaren Abnahme der Viskosität mit steigender Strömungsgeschwindigkeit. Eine Voraussage des Assoziationsgrades ist praktisch nicht möglich, da es sich bei Zinkchlorid, dem Hauptbestandteil der untersuchten Schmelze, um ein Salz mit starkem kovalenten Bindungsanteil handelt, bei dem sich die Zahl der vorliegenden Ionen mit steigender Temperatur ändern kann.
Die Messungen ergaben, dass es sich bei der Schmelze $ZnCl_2$- KCl - NaCl um eine solche strukturviskose Flüssigkeit handelt. Im folgenden Diagramm ist die scheinbare Viskosität gegen das Schergefälle aufgetragen Fig. 12a Figur12b gibt die Abhängigkeit der Schubspannung τ vom Schergefälle wieder.


G[s⁻¹]
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
100
150
200
250
300
η* [cp]
350°
250°


G[s⁻¹]
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
10
20
30
40
50
60
70
10³τ[dyn·cm⁻¹]
350°
250°

Bestimmung der Dichte.

Mit zunehmender Dichte treten für den Bau eines Wärmeaustauschapparates Konstruktionsprobleme auf, da ein grosses spezifisches Gewicht eine Erhöhung des statischen Drucks zur Folge hat. Diese bedingt massive Verstärkungen in der Apparatekonstruktion. Die Angabe der Dichte ist deshalb eine zu berücksichtigende Grösse eines anorganischen Wärmeträgers. Sie nimmt im allgemeinen mit zunehmender Temperatur ab. Deshalb wurde sie in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Messungen wurden pyknometrisch durchgeführt.

Ist m'_{pW} das Gewicht des mit Wasser gefüllten Pyknometers und m'_{pL} das Gewicht des mit Luft gefüllten Pyknometers, so ist der Wasserwert des Pyknometers gegeben durch

$$m'_W = m'_{pW} - m'_{pL} \qquad 20$$

Das Gewicht der Flüssigkeit m' berechnet sich nach

$$m' = m'_{pF} - m'_{pL} \qquad 21$$

Aus diesen Grössen berechnet sich die Dichte nach

$$\varrho = \frac{m'}{m'_W}(\varrho_W - \varrho_L) + \varrho_L \qquad 22$$

Da bei unseren Messungen die Temperaturen bei den einzelnen Wägungen und den Füllungen stark differierten, musste ein besonderer Weg eingeschlagen werden, um den Temperaturfehler klein zu halten. In das Messgefäss - ein kalibriertes mit Schliffstopfen verschliessbares Reagenzglas -

wurde bei allen Temperaturen eine gleichbleibende Menge von 10 ml Schmelze eingefüllt. Da das Volumen des Meßgefässes bekannt ist, kann die Dichte nach der einfacheren Formel

$$\rho = \frac{m'}{V_P} + \rho_L \qquad 23$$

berechnet werden. V_P bedeutet hierbei das Volumen, bei welchem gemessen wurde.

Die Temperaturberichtigung erfolgte nach der Formel

$$V = V_t[1 + 3\alpha(t' - t)] \qquad 24$$

V_t entspricht dem Volumen bei der Temperatur t, bei der das Leergewicht m'_{pL} bestimmt wurde und t' der Messtemperatur. Setzt man Gleichung 24 in 23 ein so erhält man die Dichte

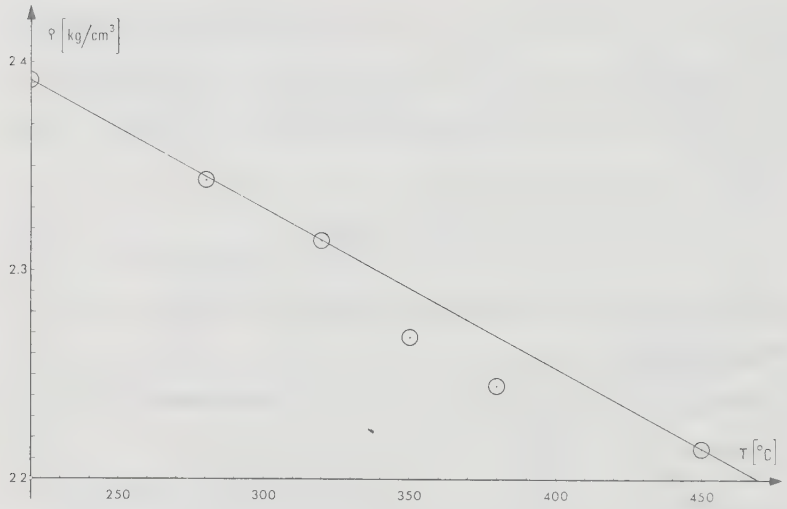
$$\rho = \frac{m'}{V_t[1 + 3\alpha(t' - t)]} + \rho_L \qquad 25$$

wobei α der mittlere, lineare Ausdehnungskoeffizient des Glases ist ($0.8 \cdot 10^{-5}$ /°C); ρ_L entspricht der Dichte der Luft von 1.292 g/L.

Gleichung 21 in 25 eingesetzt ergibt

$$\rho = \frac{m'_{pF} - m'_{pL}}{V_t[1 + 3\alpha(t' - t)]} + \rho_L \qquad 26$$

Die mit dieser Formel errechneten Werte für die Dichte sind in Figur 13 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Jeder Wert wurde dabei aus zwei Messungen ermittelt

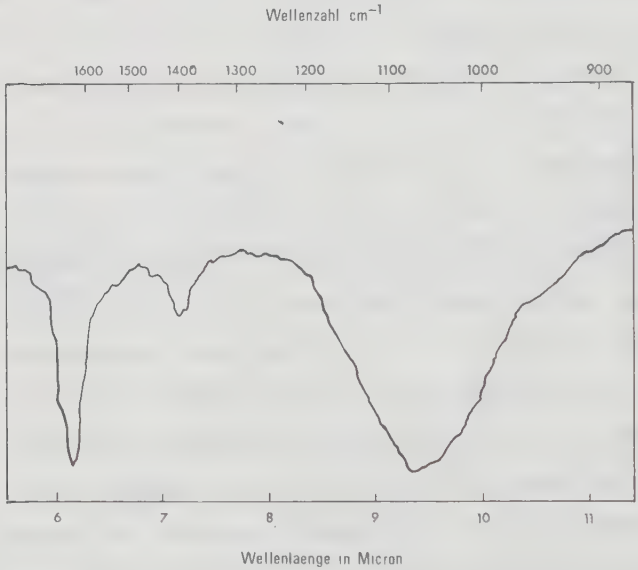


Figur 12: Dichte der Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur.

Untersuchung chemischer Veränderungen der Schmelze.

In früheren, oben beschriebenen Versuchen (s. S. 19 ff.) wurde die Bildung von HCl und $Zn(OH)_2$ in einer Schmelze $ZnCl_2$ - NaCl beim Aufschmelzen und weiteren Erhitzen während durchschnittlich 48 Stunden gemessen. Aus diesen Versuchen konnte geschlossen werden, dass $ZnCl_2$ beim Erhitzen auf 450° keine Veränderungen erleidet. Auch die Zumischung von NaCl hatte auf dieses Resultat keinen Einfluss. Es war nun noch von Interesse, das Verhalten des zu der Schmelze $ZnCl_2$- KCl - NaCl zugesetzten $Zn_3(PO_4)_2$ zu untersuchen. Da tertiäre Phosphate im allgemeinen beim Erhitzen zu ketten- oder ringförmigen Polymeren kondensieren, waren solche in der Schmelze zu erwarten. Es wurde daher versucht, Polyphosphatanionen chromatographisch und mittels IR - Spektroskopie nachzuweisen. Für den chromatographischen Nachweis wurden aus den Schmelzen, deren Korrosionsverhalten gemessen wurde, Proben entnommen, Zn^{2+}- und Cl^-- Ionen abgetrennt und die Phosphate in das Natriumsalz überführt. Die wässrigen Lösungen der Natriumphosphate wurden auf Celluloseplatten chromatographiert. Zur Kontrolle wurde ein Gemisch aus PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$ und HPO_4^{2-} mit aufgetragen. Die r_f - Werte waren für die Na_3PO_4 - Kontrollauftragung und für die Analysenlösungen identisch und betrugen 0.92. Eine Auftrennung in verschiedene Flecken konnte nicht beobachtet werden. Damit war der Nachweis erbracht, dass in der

Schmelze keine kondensierten Phosphate auftreten. Zusätzlich zu den Chromatogrammen wurden auch noch IR - Spektren aufgenommen. Auch mit dieser Methode kann zwischen HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} und Polyphosphatanionen unterschieden werden. Figur 13 zeigt einen Ausschnitt aus dem aufgenommenen Spektrum.



Figur 13: IR - Spektrum zur Untersuchung auf Polyphosphate.

Die folgende Tabelle gibt die im Spektrum gefundenen Absorptionsfrequenzen und ihre Zuordnungen wieder.

cm^{-1}	I	Zuordnung
1640	sst	ν H_2O
1400	s	ν CO_3^{2-}
1070	sst	ν P-O

Tabelle 14

Ausser diesen Banden wurden im Bereich zwischen 2000 und 625 cm^{-1} keine weiteren Absorptionsmaxima gefunden. Das IR - Spektrum von $Zn_2P_2O_7$ weiset aber weitere Absorptionsmaxima bei 920 und 910 cm^{-1} auf. Die Absorptionsmaxima höher kondensierter Phophate müssten nach noch kürzeren Wellenzahlen verschoben sein. Aus dem völligen Fehlen dieser Frequenzen im Spektrum kann ebenfalls geschlossen werden, dass sich in der Schmelze keine höher kondensierten Phosphate ausbilden.

Dieser Befund überrascht keineswegs, da die Stabilität von Polyphosphaten pH - abhängig ist. Da die Schmelze durch das aus der Hydrolyse des $ZnCl_2$ stammende HCl bis zum völligen Entweichen derselben sauer reagiert, kann es nicht zur Ausbildung kondensierter Phosphate kommen. Das zugemischte Zinkphosphat wird aber durch die Salzsäure unter Bildung von H_3PO_4 protoniert. Dabei wird ein Teil der Salzsäure aus der Schmelze verbraucht. Die entstandene Phosphorsäure destillierte aus der Schmelze zusammen mit H_2O - Dampf und HCl ab, und konnte in vorgelegter NaOH mit Molybdatreagenz nachgewiesen werden.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Angaben, Beheizung, Substanzen, Einwaagen.

Die Versuche wurden bis zu 450° in Pyrexgefässen durchgeführt, bei höheren Temperaturen wurden verglaste Quarzgutgefässe verwendet. Die Beheizung der Apparaturen erfolgte bis 450° durch ein elektrisches Heizbad aus HITEC, einem Gemisch aus 53% KNO_3, 7% $NaNO_3$ und 40% $NaNO_2$, wobei die Temperatur des Bades auf ±3° konstant gehalten werden konnte. Bei höheren Temperaturen wurden die Reaktionsgefässe in einem vertikal aufgestellten Ofen im Luftbad beheizt, die Temperaturregelung erfolgte mit einem Regeltransformator. Die Temperaturkonstanz betrug auch hier ± 3°. Die Temperaturkontrollen wurden mit einem Supremax-Stickstoffdruckthermometer mit einem Messbereich von 0 - 625° und einer Ablesegenauigkeit von ± 1° vorgenommen. Der für die Versuche benötigte Stickstoff wurde zur Entfernung von noch vorhandenem Sauerstoff durch eine salzsaure V^{2+}- Lösung geleitet, wobei die V^{2+}- Lösung kontinuierlich durch amalgamierte Zinkwolle regeneriert wurde. Anschliessend wurde der Stickstoff mit konzentrierter Schwefelsäure und über festem KOH getrocknet.

Für alle Versuche wurden analysenreine Substanzen (p.a. Merck) verwendet, sofern nicht besondere Angaben gemacht werden.

Die Einwaagen von Gemischen wurden bei den einzelnen Versuchen auf konstantes Volumen berechnet. Hierzu wurden die

von Herrmann [35] angegebenen Formeln verwendet. Diese lauten:

$$A = \frac{V \cdot a \cdot b \cdot U_a}{100a + (a - b)U_a} \quad \text{und} \quad B = \frac{V \cdot a \cdot b \cdot U_b}{100b - (a - b)U_b}$$

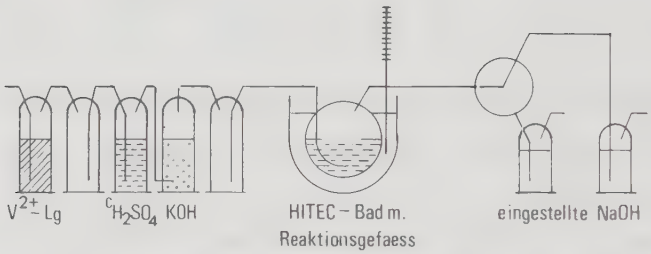
Darin bedeuten A bzw. B die Einwaagen der Substanz A bzw. B, a bzw. b die Dichten der Substanz A bzw. B und V das gewünschte Volumen.

Wo Schmelzen mit Zinkphosphatzusatz verwendet wurden betrachteten wir das eutektische Gemisch $ZnCl_2$ - KCl - NaCl in der Zusammensetzung 75 - 15 - 10 als stöchiometrische Verbindung. Ihre Dichte wurde berechnet durch Addition der Dichten der einzelnen Komponenten und Multiplikation der Summe mit dem entsprechenden prozentualen Anteil.

Messung der HCl - Entwicklung des Gemischs $ZnCl_2$ - NaCl.

Zur Messung der Abgabe von Salzsäure in Abhängigkeit von der Zeit wurden die untersuchten Gemische in einem 50 ml - Zweihalskolben aufgeschmolzen und erwärmt. Während der ganzen Dauer des Versuchs wurde Stickstoff durch die Schmelze geblasen. Ein besonderer Destillieraufsatz ermöglichte das kontinuierliche Auswechseln der Vorlagen, ohne dass die Apparatur geöffnet werden musste. Der Destillationsaufsatz war mit Aluminiumfolie und Asbestschnur wärmeisoliert, um Kondensation und damit verbundenen Rückfluss des entweichenden Wasserdampfs zu verhindern. Der mit Wasserdampf und HCl beladene Stickstoffstrom wurde durch

eine eisgekühlte Vorlage mit NaOH bekannter Normalität geleitet (Figur 14).



Die HCl - Entwicklung wurde während des Aufschmelzens und im Anschluss daran über eine Zeitdauer von durchschnittlich 48 Stunden durch Rücktitration der vorher eingestellten NaOH verfolgt. Hierzu wurden in bestimmten Zeitintervallen, die sich jeweils nach der Menge der entwichenen Salzsäure richteten, die Vorlagen gewechselt und der Inhalt mit H_2O auf 250 ml verdünnt, um eine OH^-- Konzentration von ungefähr 10^{-1} Val/L zu erhalten. Sodann wurde mit eingestellter ca. 10^{-1}N Kaliumhydrogenphtalatlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert.

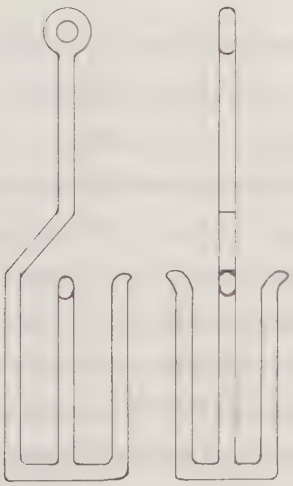
Entwässerung der Schmelze mit metallischem Zink.

Um die Ergebnisse dieser Versuche mit den Resultaten aus den Messungen der Salzsäureentwicklung der Schmelze $ZnCl_2$-NaCl vergleichen zu können wurde das durch den Zinkzusatz vergrösserte Volumen vernachlässigt. Es wurden ebenfalls 45.87 g $ZnCl_2$ und 10.21 g NaCl eingewogen, dem Gemenge 2 g Zinkgranulat zugesetzt und das Gemisch aufgeschmolzen.

Eine starke H_2- Entwicklung zu Beginn des Aufschmelzvorgangs zeigt die Reaktion der entweichenden HCl mit dem Metall an. Die entweichende Salzsäure wurde auf dieselbe Art wie oben beschrieben bestimmt.

Durchführung der Korrosionsmessungen.

Die Salzgemische wurden in mit Gummistopfen verschlossenen Gefässen aufgeschmolzen. Um zu verhindern, dass durch die Einwirkung der während des Aufschmelzens entweichenden Gase (Wasserdampf und Salzsäure) Bestandteile des Gummis durch Extraktion in die Schmelze gelangten, wurden die verwendeten Gummistopfen mit einer Schutzschicht aus Teflon überzogen. Die Korrosionsproben wurden in besonders konstruierten Halterungen aus Glas bzw. Quarz (Figur 15) in die Schmelze gebracht. Pro Versuch wurden jeweils zwei Proben desselben Materials eingesetzt, wobei die eine Probe nach 48 h, die andere nach 96 h entnommen wurde. Die Halterungen waren so gebaut, dass die Proben in der Schmelze einander nicht berühren konnten. Während der ganzen Versuche wurde den Schmelzen getrockneter Stickstoff



überlagert, um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit während des Versuchs zu verhindern.

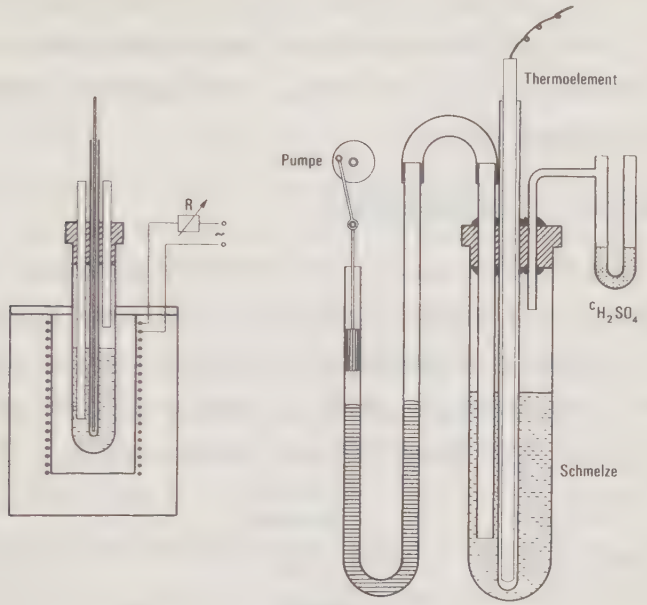
Vorbereitung der Proben.

Bei den Proben des Kesselblechs H1 und des Edelstahls 4301 handelte es sich um Blechabschnitte, die Proben der hochwarmfesten Stähle 15Mo3 und 13CrMo44 waren aus Rohren geschnitten. Dementsprechend änderte sich ihre Vorbehandlung. Die Bleche wurden vor ihrer Verwendung rechtwinklig gefräst, während die Rohre zur Entfernung der anhaftenden Oxidschichten geschliffen wurden. Alle Proben wurden vor dem Einbringen in die Schmelze mit Ligroin entfettet.

Bestimmung des Erstarrungspunktes.

Die Apparatur zur Bestimmung des Erstarrungspunktes der Schmelzen unter Beimischung von $Zn_3(PO_4)_2\ 4H_2O$ bestand aus einem etwas vereinfachten Nachbau des von Campell & Brodan [36] vorgeschlagenen Apparates zur Bestimmung von Erstarrungspunkten. Kernstück war ein Ofen, in welchem die zu messenden Schmelzen in Pyrexrohren (L = 150 mm, Ø 21 mm) gemäss der Abkühlungsgeschwindigkeit des Ofens abgekühlt wurden. Zur Vermeidung allzustarker Unterkühlungen wurde die Schmelze während des Abkühlens gerührt. Als Rührer diente ein in die Schmelze getauchtes Glasrohr, das mit einem Schenkel eines teilweise mit Quecksilber gefüllten U - Rohrs verbunden war. Das andere Ende des U - Rohrs wurde an eine Quetschpumpe angeschlossen,

deren Ansaugteil verschlossen war. Bei laufender Pumpe wurde die Quecksilbersäule bewegt und diese Bewegung über die Luftsäule des Systems auf die Schmelze übertragen (Fig. 16).



Figur 16: Apparat zur Bestimmung des Erstarrungspunktes.

Die Temperaturmessung wurde mit einem Ni/CrNi - Thermoelement vorgenommen. Als Registriergerät diente ein mV - Schreiber. Das Thermoelement wurde in einem Schutzrohr aus Pyrexglas in die Schmelze eingeführt. Dem Schreiber wurde ein zuschaltbarer Widerstand parallel geschaltet, um eine Aenderung des Messbereichs zu ermöglichen. Die Messgenauigkeit des Schreibers betrug ± 0.05 mV, was ± 2^{o} bei Messungen ohne und ± 6^{o} bei Messungen mit eingeschaltetem Widerstand entsprach. Zur Erhaltung konstanter Messbedingungen wurden Thermometerschutzrohr und das Rohr des Rührers mit Wasserglas in einen zugeschnittenen Korkstopfen eingeleimt, wodurch gleiche Eintauchtiefe bei

bei allen Messungen, sowie auch bei der Eichung des Thermoelementes garantiert war. Dadurch wurden durch die Wärmeleitung des Glases bedingte Temperaturkorrekturen vermieden, da Eichung und Messung unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden.

Eichung des Thermoelements.

Die vom Thermoelement an den Schreiber abgegebene thermoelektrische Spannung wurde mit Hilfe einer Eichkurve auf Temperaturen umgeeicht. Als Eichsubstanzen dienten nach einem Vorschlag von E. F. Mueller [37] die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen:

Substanz	Art d. Messung	T [°C]	mV	
Aethanol	Siedepunkt	78	0.63	2.1
H_2O	Siedepunkt	100	0.88	2.88
Chlorbenzol	Siedepunkt	132	1.15	4.00
o-Toluidin	Siedepunkt	199.84	1.89	6.30
Naphtalin	Kondensationspunkt	217.96	2.05	7.00
Zinn	Erstarrungspunkt	231.89	2.15	7.38
Benzophenon	Siedepunkt	305.09	2.78	--
Blei	Erstarrungspunkt	327.43	3.07	

Tabelle 15

In der unterteilten mV - Spalte entsprechen die niederen Werte den Messungen mit eingeschaltetem Widerstand, die höheren Werte wurden ohne Widerstand gemessen.
Die Eichsubstanzen wurden vor ihrem Einsatz sorgfältig

gereinigt. Aethanol wurde über metallischem Magnesium wasserfrei gemacht und zweimal destilliert, H_2O war bidestilliert, Chlorbenzol wurde über $CaCl_2$ sicc. destilliert, o-Toluidin und Benzophenon wurden zweimal am Vakuum destilliert und Naphtalin wurde dreimal sublimiert. Bei Zinn und Blei handelte es sich um analysenreine Substanzen.

Die Eichung, sowie die Messungen wurden mit einem Volumen von 5 ml durchgeführt. Feste Eichsubstanzen wurden mit Hilfe ihrer Dichten auf dieses Volumen berechnet, von flüssigen Eichsubstanzen wurden 5 ml direkt in das Messgefäss pipettiert.

Die Dichte des verwendeten $Zn_3(PO_4)_2\ 4H_2O$ (Sieg-fried, pur) wurde nach Angaben des Handbook of Chemistry and Physics (39. Aufl. 1957) mit 3.75 g/cm^3 eingesetzt.

Die eingewogenen Gemische wurden vor der Messung 24 Stunden bei 400° äquilibriert und dann zur Messung der Erstarrungskurven in den auf 400° vorgeheizten Ofen eingeführt und abkühlen gelassen.

Differentialthermoanalysen.

Die DTA - Analysen wurden auf einem Mettler = Thermoanalyzer, wie ihn H. G. Wiedemann [38, 39] beschreibt im Versuchslabor der Firma Mettler AG in Greifensee durchgeführt. Pro Messung wurden durchschnittlich 200 - 260 mg Substanz verwendet. Zunächst wurden die Gemische aufgeschmolzen und Proben dieser Schmelzen in das Messgefäss

einpipettiert. Als Referenzmaterial diente Aluminiumoxid Al_2O_3. Das Messgefäss bestand aus einem Platintiegel mit einem Inhalt von 0.1 ml.
Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug 4°/min, die Höchsttemperatur lag bei 280°, die Temperatur der kalten Lötstelle betrug 25°. Alle Messungen wurden unter einem Stickstoffstrom von 5L/h durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie.

Für die Dünnschichtchromatographie zur Identifizierung kondensierter oder cyclischer Phosphate in der Schmelze wurden Celluloseplatten (Cellulosepulver Macherey & Nagel Mn 300) mit 2% Stärke verwendet. Es wurde aufsteigend bei 20 - 22° chromatographiert. Das Fliessmittel wurde 11 cm über den Start aufsteigen gelassen, was eine Entwicklungszeit von etwa 1 h bedingte.
Da eine Trennung der Phosphate nur in Form ihrer Alkalisalze möglich ist, wurde der Probenvorbereitung besonderes Augenmerk geschenkt. Nachdem die Erstarrungspunkte der Schmelzen gemessen waren, wurden Proben dieser Schmelzen in 50 ml Eisessig gelöst und mit Wasser auf 250 ml verdünnt. Diesen Lösungen wurden Proben à 10 ml entnommen und mit 2 N NH_3 bis zum Auftreten eines weissen Niederschlags versetzt. Danach wurden die entstandenen Niederschläge durch tropfenweise Zugabe von Eisessig gerade wieder gelöst, das Gemisch auf 80° erwärmt und die vorhandenen Zinkionen mit 3 proz. essigsaurer Oxinlösung gefällt [40].

Nach dem Abkühlen wurde das erhaltene $Zn(Oxin)_2$ abgenutscht und dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen. Aus der erkalteten Lösung wurde überschüssiges Oxin durch Extraktion mit Aether entfernt.

Zur Entfernung der Chloridionen wurden der wässrigen Lösung 5 ml Eisessig und 1 g Ag_2O zugesetzt und die Suspension während einer Stunde geschüttelt. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit H_2O gewaschen und die überstehende Lösung nach Vereinigung mit der Waschflüssigkeit am Rotationsverdampfer bei 40^o bis zum Erscheinen einer Konzentrationsfällung eingeengt. Dem Gemisch wurde tropfenweise H_2O zugesetzt, bis der entstandene Niederschlag gerade wieder gelöst war. Die Lösung wurde auf einem stark sauren Ionenaustauscher (Amberlite IR 120) in der Natriumform ausgetauscht, die erhaltene Lösung auf 2 ml eingeengt und chromatographiert.

Das Fliessmittel hatte folgende Zusammensetzung [41] : H_2O - Isobutanol - Isopropanol - konz. NH_3 - Trichloressigsäure (30 + 15 + 20 + 0.4 + 5g). Zur Sichtbarmachung wurden die Chromatogramme mit zwei Reagenzien besprüht:

Reagenz 1: 12.5 g $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ in 500 ml 10N H_2SO_4.

Reagenz 2: 300 g $Na_2S_2O_5$ + 10g Na_2SO_3 + 2g Metol in 1000 ml H_2O.

Zum Vergleich wurde eine Mischung aus HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} und $P_2O_7^{4-}$ aufgetragen.

IR - Spektroskopie.

Die IR - Spektren wurden im Bereich von 625 - 4000 cm^{-1} mit einem Beckmann IR 8 - Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden in Form von KBr - Pillen in den Strahlengang gebracht. Da $ZnCl_2$ sehr hygroskopisch ist, musste dieses vor Herstellung der Pillen entfernt werden. Dies geschah auf folgende Weise: Die Schmelzen wurden während einer Stunde mit einer gesättigten, beinahe zum Sieden erhitzten K_2CO_3 - Lösung digeriert. Nach dem Abkühlen wurde der dabei entstandene weisse Niederschlag abfiltriert und die Lösung mit HBr neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und das erhaltene Pulver am Hochvakuum (0.2 Torr) über Nacht getrocknet.

Messung der Viskosität.

Die Viskosität der Schmelze $ZnCl_2$ - KCl - NaCl (75 - 15 - 10), sowie einer Schmelze mit 2% Zinkphosphatzusatz wurden mit einem Haake - Rotoviskometer [42] im Versuchslabor der Firma Gebr. Haake in Berlin (Leiter Herr Donie) gemessen. Die hierfür verwendete Substanz wurde vorher auf einem Bachofen Turbula - Mischer unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluss gemischt.

Messung der Dichte.

Die Dichte der Schmelze $ZnCl_2$- KCl - NaCl (75 - 15 - 10) wurde pyknometrisch bestimmt. Hierzu wurden in ein graduiertes Pyrexrohr immer gleiche Mengen (10 ml) der Schmelze einpipettiert und das Gefäss heiss verschlossen. Das Rohr wurde in der Schmelze selbst temperiert, um Fehler durch Temperaturdifferenzen zu vermeiden. Gemessen wurde im Temperaturbereich zwischen 220 - 450°. Vor der Bestimmung wurde der Wasserwert und das Leergewicht bestimmt. Durch Auswaage der, bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlichen Menge an Schmelze, konnte mit Hilfe des Wasserwertes und des Leergewichtes die Dichte der Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden.

Analysenmethoden.

Bestimmung von Zink.

Zink wurde komplexometrisch nach Schwarzenbach 43 mit Erio T als Indikator titriert. Die Analysenlösungen wurden so verdünnt, dass sie nicht mehr als 25 mg Zn^{2+} pro 100 ml Analysenlösung enthielten.Vor der Titration wurden die Proben bis zum Auftreten der ersten Trübung mit verdünnter NaOH versetzt und dann mit NH_4Cl-NH_3 - Puffer auf pH 10 gebracht.

Bestimmung von Chlorid.

Die Chloridbestimmungen wurden potentiometrisch durchgeführt, und zwar, wenn nicht Besonderes vermerkt, auf einem Metrohm E 436 - Potentiographen. Als Messkette diente $Ag^o/Ag^o/AgCl$, eine gesättigte KNO_3- Lösung vermittelte den elektrolytischen Kontakt. Vor der Titration wurde die Ionenstärke der Analysenlösung durch Zusatz von festem $Ba(NO_3)_2$ auf etwa 5.5 10^{-1} gebracht. Die Auswertung erfolgte graphisch durch Ermittelung der Wendepunkte der Titrationskurve.

Bestimmung von Natrium und Kalium.

Die Bestimmung der Alkaliionen erfolgte mit einem Unicam SP 90 - Flammenspektrometer. Die Lösungen wurden hierzu so verdünnt, dass ihre Konzentrationen zwischen 10^{-3} - 10^{-4} Mol/L lagen. Die Emissionen wurden bei einer Wel-

lenlänge von 589 nm für Natrium und 770 nm für Kalium gemessen. Die Konzentrationen wurden durch graphische Auswertung der Emissionswerte der Analysenlösungen mittels einer Eichkurve bestimmt.

Bestimmung von Phosphat.

Phosphat wurde kolorimetrisch als Molybdänblau bestimmt [44, 45,46] . Die Analysenlösungen wurden so verdünnt, dass 25 ml Lösung maximal 0.1 mg P enthielten. 25 ml der zu bestimmenden Lösung wurden mit 5 ml Molybdatreagenz (12.5 g Na_2MoO_4 $2H_2O$ in 500 ml 10 N H_2SO_4) und 2 ml Reduktionsmittel (300 g $Na_2S_2O_5$ + 10 g Na_2SO_3 + 2 g Metol in 1000 ml H_2O) versetzt und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Es wurde 10 min im kochenden Wasserbad erhitzt und danach 5 min in Eiswasser abgekühlt. Durch genaues Einhalten dieser Zeiten konnten Ungenauigkeiten, die durch unterschiedliche Verdampfungsverluste entstehen könnten, vermieden werden. Die Extinktionen der Lösungen wurden mit einem Unicam SP 500 Spektrofotometer bei 830 nm gemessen. Die Auswertung der gemessenen Extinktionen erfolgte mit Hilfe einer Eichkurve.

Bestimmung von Eisen.

Eisen wurde nach Sandell [47] als $FeCl_3$ kolorimetrisch bestimmt. Die Analysenlösungen wurden hierzu mit 6 N HCl soweit verdünnt, dass die maximale Eisenkonzentration noch

0.14 mg pro 100 ml betrug. 5 ml dieser Lösungen wurden mit je 10 ml Methyl-isobutyl-keton ausgeschüttelt (Verteilungskoeffizient > 1000) und die organische Phase, in der das $FeCl_3$ gelöst war, bei 343 nm mit einem Beckmann DB - Spektrofotometer gemessen. Da die Analysenlösungen grosse Ueberschüsse an $ZnCl_2$, KCl, NaCl und $Zn_3(PO_4)_2$ enthielten, wurden den Lösungen der Eichreihe die den durchschnittlichen Zusammensetzungen der Analysenlösungen entsprechende Menge dieser Reagenzien zugesetzt, um Fehler zu vermeiden, obwohl Desesa & Rogers [48] feststellten, dass Beimischungen dieser Ionen keinen Störeinfluss besitzen.

Bestimmung von HCl.

Zur Bestimmung der entweichenden HCl wurde zuvor mit HCl eingestellte ca. 10^{-1} N NaOH vorgelegt. Die Bestimmung erfolgte im allgemeinen mit Phenolphthalein als Indikator. Einige Versuche wurden potentiometrisch mit einem Metrohm E 436 - Potentiographen unter Verwendung einer kombinierten Glaselektrode durchgeführt. Durch Bestimmung der Wendepunkte der Titrationskurve wurde die Normalität der NaOH nach dem Versuch bestimmt.

Zusammenfassung.

Für viele chemisch - technische Prozesse werden Wärmeträgerflüssigkeiten benötigt, mit denen noch bis zu Temperaturen von ca. 700° gearbeitet werden kann. Für diese Temperaturbereiche kommen nur anorganische Stoffe als Wärmeträger in Frage.

Durch Anwendung eines Auswahlprinzips, das die zahlreichen Eigenschaften berücksichtigt, die für ein wirtschaftlich günstiges Wärmeträgersalz erforderlich sind, konnte gezeigt werden, dass das ternäre Gemisch $ZnCl_2$- KCl - NaCl der Zusammensetzung 75 - 15 - 10 als geeigneter Wärmeträger in Frage kommt. $ZnCl_2$ ist eine äusserst hygroskopische Substanz, welche durch das aufgenommene Wasser unter Bildung von HCl und $Zn(OH)_2$ hydrolysiert wird. Es konnte gezeigt werden, dass die Abgabe von Wasser und HCl aus der Schmelze eine Funktion der Temperatur ist. Da vollständige Wasser- und HCl - Freiheit erst bei sehr hohen Temperaturen oder langen Erhitzungszeiten erreicht wird, wurde geschlossen, dass mit Hilfe thermischer Entwässerung allein, die durch die entweichende Salzsäure hervorgerufenen Korrosionserscheinungen nicht unterbunden werden können.

Es wurde daher nach einem anderen Weg gesucht, um die Korrosion der Apparatematerialien während des Aufschmelzens von $ZnCl_2$ zu verhindern. Festes Zinkphosphat, welches der Schmelze zugesetzt wurde, sollte die Rolle eines schwach

alkalischen Passivierungsmittels übernehmen.
Die Untersuchung verschiedener Stähle bei der Einwirkung der $ZnCl_2$- Schmelze mit und ohne Phosphatzusatz gab Hinweise auf den Korrosionsmechanismus. Aus der Gewichtsabnahme der in der Schmelze eingetauchten Stahlproben konnte der Abtrag in mm/Monat errechnet werden. Die Versuche zeigten, dass bei den untersuchten Stählen die bei 450° erhaltenen Korrosionsraten durchschnittlich 10^{-4} mm/Mon betrugen. Bei höheren Temperaturen bis 600° änderte sich das Korrosionsverhalten der Schmelze. Die durchschnittliche Korrosionsrate wurde geringer, dafür trat Lochfrassbefall auf.
Ein Gleichgewicht zwischen chemischer und elektrochemischer Korrosion führt bei 450° zu gleichmässigem Flächenabtrag. Bei höherer Temperatur, besonders unter Zusatz von Zinkphosphat, tritt durch Störung dieses Gleichgewichts Lochfrassbefall auf. Dieser Befund wurde durch metallografische Untersuchungen bestätigt.
Zur Kenntnis weiterer Stoffwerte wurden Erstarrungs- und Schmelzpunkte der Schmelze mit Phosphatzusatz bestimmt. Ein Zusatz von Phosphat zwischen 1.75 und 4.5% bewirkt eine Schmelz- und Erstarrungspunktserniedrigung um 5.5°.
Zur Vervollständigung der gemessenen Daten wurde ausserdem die Viskosität, das spezifische Gewicht und die Wärme - kapazität der Schmelze bestimmt.
Dünnschichtchromatographie und IR - Spektroskopie bewiesen, dass in der Schmelze keine kondensierten Phosphate entstehen.

Literaturverzeichnis.

1. W. E. Kirst, W. M. Nagle & J. B. Castner
Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 36, 371 1940
2. T. Kayser J. Chem. Met. Eng. 49, 353 1933
3. T. Kayser Brennstoff u. Wärmewirtschaft XV, 25 1933
4. Nocon & Sander DRP Nr. 519062 1931
5. Gesellschaft für Drucktransformatoren.
DRP Nr. 608252 1933
6. V. A. Chechetkin
High Temperature Heat Carrieres Pergamon 1966
7. Z. Rant, R. Kray Salzschmelzen als Wärmeübertragungsmedien, TH Braunschweig 1968
8. Bergmann et al.
Bull. accad. sci. USSR, Classe sci. chim. 391 1941
9. J. B. Wrzesnewsky Z. Anorg. Allg. Chem. 74, 95 1912
10. Paterno & Mazzuchelli Atti. Linc. 16, 473 1907
11. Giles Cem. N. 83, 61 1901
12. J. N. Gregory A. E. R. E C/M 272 Harwell 1956
13. R. a. Lad, S. L. Simon
Nat. Soc. Corr. Eng. Kansas City 1954
14. H. S. Schultz Z. Anorg. Allg. Chem. 20, 336 1899
15. H. S. Schultz ibid.21, 407 1900
16. Landolt - Börnstein Bnd. 2/3 6. Aufl. 154 1954
17. R. B. Ellis J. Electrochem. Soc. 113, 485 1966
18. R. S. Thornhill, U. R. Evans J. Chem. Soc. 614 1938
19. R. S. Thornhill, U. R. Evans ibid. 2109 1938

20. J. D. v. Norman et al. J. Phys. Chem. 70, 1276 1966
21. Kerridge J. Chem. Soc. 1178 1963
22. U. R. Evans Einführung in die Korrosion der Metalle, 3. Auflage 1965
23. Hoar & Havenhand J. Iron Steel Inst. 133, 239 1936
24. H. Fischer Z. f. Metallkunde 46, 350 1955
25. A. Neuhaus et al. Z. Elektrochem. 66, 593 1962
26. Dechema - Werkstofftabelle
27. Stahlschlüssel
28. Perry Chem. Eng. Handbook 2. Aufl. 2092 1941
29. H. Rheinbold J. Prakt. Chem. 111, 242 1925
30. H. Rheinbold ibid. 112, 187 1926
31. H. Rheinbold ibid. 113, 199 1927
32. L. & A. Kofler Thermomikromethoden, 3. Aufl. Weinh. 19
33. J. D. Mackenzie et. al. J. Phys. Chem. 61, 1683 1960
34. W. Kuhn Physikalische Chemie, 4. Aufl. 1948
35. H. Herrmann Z. Anorg. Allg. Chem. 71, 157 1911
36. Campell & Brodan J. Am. Chem. Soc. 70, 553 1948
37. E. F. Mueller Handbook Chem. Phys. 39. Aufl 1957
38. H. G. Wiedemann Chem. Ing. Techn 36, 1105 1964
39. Mettler News 32, 1964
40. Berg Oxin, Enke , Stuttgart 1938
41. P. Rössel Z. Anal. Chem. 197, 333 1966
42. Haake Druckschrift 105/5 1967
43. G. Schwarzenbach & H. Flaschka Die komplexometrische Titration 1956

44. Jones Ind. Eng. Chem. Anal Ed. 14, 536 1942

45. Bell Anal. Chem. 19, 97 1947

46. Bell ibid. 24, 1997 1952

47. Sandell Kolorimetrische Bestimmungsmethoden
New York 1959

48. Desesa & Rogers Anal. Chim. Acta 6, 554 1952

Curriculum Vitae.

Am 13. September 1940 wurde ich, Arnulf Karl Adolf W i e b e r als Sohn des Diplomingenieurs Othmar Wieber und seiner Ehefrau Elise, geborene Bachmann in Freiburg i. Br. geboren. Nach vier Jahren Primarschule in Lörrach trat ich in das dortige Hans - Thoma - Gymnasium ein, das ich bis zur Maturität im Frühjahr 1960 besuchte. Im gleichen Frühjahr begann ich mit der Absolvierung des vorgeschriebenen Militärdienstes bei der Deutschen Bundesmarine. Nach meiner Entlassung im März 1962 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Im Herbst 1964 bestand ich das erste Vordiplom mit den Fächern Mathematik, organischer und anorganischer Chemie, im Frühjahr 1966 das zweite Vordiplom mit den Fächern Physik und Astronomie. Nach dem Diplomexamen im Herbst 1966 begann ich mit der vorliegenden Dissertation unter Leitung von Herrn PD Dr. H. Seiler. Im gleichen Spätjahr verheiratete ich mich mit Fräulein Esther Dalle Carbonare aus Basel. Im Sommer 1967 übernahm ich die Stelle eines Unterrichtsassistenten im anorganischen Praktikum.

Herrn PD Dr. Hans Seiler möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen für sein Wohlwollen und seine Hilfe bei dieser Arbeit und Herrn Dr. B. Prijs danke ich für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.
Folgenden Firmen danke ich für ihre Mithilfe bei der Durch-

führung einzelner Messungen: Heinrich Bertrams AG, Basel für die Bereitstellung von Metallapparaturen und Probenmaterial, Gebr. Haake, Berlin für die Durchführung der Viskositätsmessungen, den Metallwerken Dornach für die Mithilfe bei den metallografischen Untersuchungen, Firma Mettler AG, Greifensee für die Aufnahme der Thermodifferentialanalysen und dem Technischen Büro H. Dalle Carbonare für die sorgfältige Ausführung der Zeichnungen und Diagramme.

Den Herren Professoren und Dozenten P. Baertschi, W. Becker, M. Brenner, H. Brintzinger, P. Buchner, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C. Grob, P. Hemmerich, P. Huber, Th. Kaden, E. Kruspan, F. Labhardt, E. Miescher, H. Mohler, B. Prijs, T. Reichstein, P. Schiess, H. Seiler, H. Sigel, Ch. Tamm, M. Thürkauf, K. Wieland und R. Wizinger, deren Vorlesungen und Praktika ich im Laufe meiner Studien besuchte, sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.